

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-229149

(43)Date of publication of application : 14.08.2002

(51)Int.Cl. G03C 1/498

(21)Application number : 2001-022421

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 30.01.2001

(72)Inventor : TSUKADA YOSHIHISA  
NAKAGAWA HAJIME  
YASUDA TOMOKAZU

## (54) HEAT DEVELOPABLE IMAGE RECORDING MATERIAL

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a heat developable image recording material excellent in image preservability and suitability to coating.

SOLUTION: The heat developable image recording material contains at least one photosensitive silver halide, a non-photosensitive organic silver salt, a reducing agent for silver ions and a binder on one face of the base and a polymer latex containing 500 ppm halogen ions based on the amount of the latex is contained as the binder.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the  
examiner's decision of rejection or application  
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of  
rejection][Date of requesting appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2002-229149  
(P2002-229149A)

(43) 公開日 平成14年 8 月14日 (2002.8.14)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード (参考)
G 0 3 C 1/498		G 0 3 C 1/498	2 H 1 2 3
	5 0 2		5 0 2
	5 0 4		5 0 4

審査請求 未請求 請求項の数14 O L (全 75 頁)

(21) 出願番号 特願2001-22421(P2001-22421)

(22) 出願日 平成13年 1 月30日 (2001. 1. 30)

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社  
神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 塚田 芳久

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真  
フイルム株式会社内

(72) 発明者 中川 肇

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真  
フイルム株式会社内

(74) 代理人 100079049

弁理士 中島 淳 (外 3 名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱現像画像記録材料

(57) 【要約】

【課題】 画像保存性、塗布性が共に優れた熱現像画像記録材料を提供すること。

【解決手段】 支持体の一方面上に、少なくとも1種類の感光性ハロゲン化銀、非感光性有機銀塩、銀イオンのための還元剤及びバインダーを含有する熱現像画像記録材料であって、該バインダーとして、ハロゲンイオンがラテックスに対して500ppm以下で含むポリマーラテックスを含有することを特徴とする熱現像画像記録材料である。

## 【特許請求の範囲】

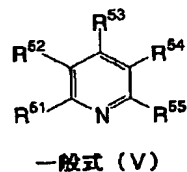
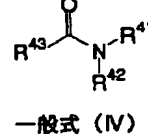
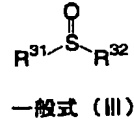
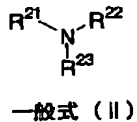
【請求項 1】 支持体の一方面上に、少なくとも 1 種類の感光性ハロゲン化銀、非感光性有機銀塩、銀イオンのための還元剤及びバインダーを含有する熱現像画像記録材料であって、

該バインダーとして、ハロゲンイオンがラテックスに対して 500 ppm 以下で含むポリマーラテックスを含有することを特徴とする熱現像画像記録材料。

【請求項 2】 前記ハロゲンイオン含有量がラテックスに対して 200 ppm 以下であることを特徴とする請求項 1 の熱現像画像記録材料。

【請求項 3】 前記ハロゲンイオンが塩素イオンであることを特徴とする請求項 1 又は 2 の熱現像画像記録材料。

【請求項 4】 前記ポリマーラテックスが、脱塩工程による精製が施されていないことを特徴とする請求項 1～3 のいずれかに記載の熱現像画像記録材料。



(一般式 (I I)) において、 $R^{21}$  及び  $R^{22}$  はそれぞれ独立にアルキル基を表し、 $R^{23}$  はアルキル基、アリール基又は複素環基を表す。 $R^{21}$ 、 $R^{22}$  及び  $R^{23}$  から選択される 2 以上はそれぞれ互いに連結して環を形成してもよい。一般式 (I I I) において、 $R^{31}$  及び  $R^{32}$  はそれぞれ独立にアルキル基、アリール基又は複素環基を表す。 $R^{31}$  及び  $R^{32}$  は互いに連結して環を形成してもよい。一般式 (I V) において、 $R^{41}$  及び  $R^{42}$  はそれぞれ独立にアルキル基、アリール基又は複素環基を表す。 $R^{43}$  はアルキル基、アリール基、複素環基又は  $-N(R^{44})(R^{45})$  を表す。 $R^{44}$  及び  $R^{45}$  はそれぞれ独立にアルキル基、アリール基又は複素環基を表す。 $R^{41}$ 、 $R^{42}$ 、 $R^{43}$ 、 $R^{44}$  及び  $R^{45}$  から選択される 2 以上はそれぞれ互いに連結して環を形成してもよい。一般式 (V) において、 $R^{51}$ 、 $R^{52}$ 、 $R^{53}$ 、 $R^{54}$  及び  $R^{55}$  はそれぞれ独立に水素原子又は置換基を表す。 $R^{51}$ 、 $R^{52}$ 、 $R^{53}$ 、 $R^{54}$  及び  $R^{55}$  から選択される 2 以上はそれぞれ互いに連結して環を形成してもよい。)

【請求項 8】 前記フェノール化合物が  $\alpha$ -ポリフェノール化合物であることを特徴とする請求項 7 に記載の熱現像画像記録材料。

【請求項 9】 前記  $\alpha$ -ポリフェノール化合物が下記一

【請求項 5】 前記バインダーのガラス転移温度が、 $-20^{\circ}\text{C}$ ～ $80^{\circ}\text{C}$ であることを特徴とする請求項 1～4 のいずれかに記載の熱現像画像記録材料。

【請求項 6】 前記ポリマーラテックスが、共役ジエン共重合ポリマーであることを特徴とする請求項 1～5 の熱現像画像記録材料。

【請求項 7】 前記還元剤としてフェノール化合物の少なくとも一種と、下記 A 及び B の少なくとも一方の条件を満たす化合物の少なくとも 1 種とを組み合わせることを特徴とする請求項 1～6 のいずれかに記載の熱現像画像記録材料。

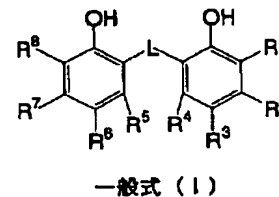
A: 水素結合形成速度定数  $K_f$  が  $20 \sim 4000$  であること

B: 下記一般式 (I I)、(I I I)、(I V) 又は (V) で表される構造を有するか、分子内にホスホル基を有すること

【化 1】

一般式 (I) で表される化合物であることを特徴とする請求項 8 に記載の熱現像画像記録材料。

【化 2】



(一般式 (I) において、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$  及び  $R^8$  はそれぞれ独立に水素原子又はベンゼン環に置換可能な基を表し、 $L$  は  $-S-$  基又は  $-CH(R^9)-$  基を表し、 $R^9$  は水素原子又はアルキル基を表す。)

【請求項 10】 前記一般式 (I) で表される化合物が、 $R^2$ 、 $R^4$ 、 $R^5$  及び  $R^7$  が水素原子であり、 $R^1$  及び  $R^8$  がそれぞれ独立にアルキル基であり、 $R^3$  及び  $R^6$  がそれぞれ独立にアルキル基であり、 $L$  が  $-CH(R^9)-$  であることを特徴とする請求項 9 に記載の熱現像画像記録材料。

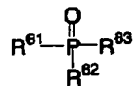
【請求項 11】  $R^1$  及び  $R^8$  がそれぞれ独立に 2 級又は 3 級のアルキル基であることを特徴とする請求項 10 に記載の熱現像画像記録材料。

【請求項12】 前記水素結合形成速度定数 $K_f$ が70～4000であることを特徴とする請求項7～11のいずれかに記載の熱現像画像記録材料。

【請求項13】 前記フェノール化合物が $\alpha$ -ポリフェノール化合物であり、分子内にホスホリル基を有する化合物の少なくとも1種と組み合わせて含有することを特徴とする請求項8～12のいずれかに記載の熱現像画像記録材料。

【請求項14】 前記分子内にホスホリル基を有する化合物が下記一般式(VI)で表される化合物であることを特徴とする請求項7～13のいずれかに記載の熱現像画像記録材料。

【化3】



一般式(VI)

(一般式(VI)において、 $\text{R}^{61}$ 、 $\text{R}^{62}$ 及び $\text{R}^{63}$ はそれぞれ独立にアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミノ基又はヘテロ環基を表す。)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、医療診断用フィルム分野や写真製版フィルム分野等に好適に用いられる熱現像画像記録材料に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、医療診断用フィルム分野や写真製版フィルム分野において環境保全、省スペースの観点から処理廃液の減量が強く望まれている。そこで、レーザー・イメージセッター又はレーザー・イメージャーにより効率的に露光させることができ、高解像度及び鮮鋭さを有する鮮明な黒色画像を形成することができる医療診断用フィルム及び写真製版用フィルムとしての熱現像画像記録材料に関する技術が必要とされている。これら熱現像画像記録材料によれば、溶液系の処理化学薬品を必要とせず、より簡単で環境を損なわない熱現像処理システムを顧客に対して供給することができる。

【0003】一般の画像記録材料の分野でも同様の要求はあるが、特に医療診断用画像は微細な描写が要求されるため鮮鋭性、粒状性に優れる高画質が必要であるうえ、診断のし易さの観点から冷黒調の画像が好まれる特徴がある。現在、インクジェットプリンター、電子写真等顔料、染料を利用した各種ハードコピーシステムが一般画像形成システムとして流通しているが、医療用画像の出力システムとしては満足できるものがない。

【0004】一方、有機銀塩を利用した熱画像形成システムが、例えば、米国特許3152904号、同3457075号の各明細書及びD. クロスタボーア(K10

sterboer)著「熱によって処理される銀システム(Thermally Processed Silver Systems)」(イメージング・プロセス・アンド・マテリアルズ(Imaging Processes and Materials)Neblette 第8版、J. スタージ(Sturge)、V. ウォールワース(Walworth)、A. シェップ(Shepp)編集、第9章、第279頁、1989年)に記載されている。特に、熱現像画像記録材料は、一般に、触媒活性量の光触媒(例えば、ハロゲン化銀)、還元剤、還元可能な銀塩(例えば、有機銀塩)、必要により銀の色調を制御する色調剤を、バインダーのマトリックス中に分散した感光性層を有している。熱現像画像記録材料は、画像露光後、高温(例えば80℃以上)に加熱し、還元可能な銀塩(酸化剤として機能する)と還元剤との間の酸化還元反応により、黒色の銀画像を形成する。酸化還元反応は、露光で発生したハロゲン化銀の潜像の触媒作用により促進される。そのため、黒色の銀画像は、露光領域に形成される。

【0005】従来からこのタイプの熱現像画像記録材料は知られているが、これらの記録材料の多くは、トルエン、メチルエチルケトン、メタノール等の有機溶剤を溶媒とすることにより感光性層を形成している。有機溶剤を溶媒として用いることは、製造工程での人体への影響だけではなく、溶剤の回収等、その他の要因で、コスト上でも不利である。

【0006】そこで、このような心配のない水媒体の塗布液を用いて感光性層(以下、「水系感光性層」ということもある)を形成する方法が開示されている。例えば、特開昭49-52626号公報、特開昭53-116144号公報等には、ゼラチンをバインダーとする技術が開示されている。また、特開昭50-151138号公報にはポリビニルアルコールをバインダーとする技術が開示されている。

【0007】しかし、これら技術は、カブリが多く、また、形成された画像の色調が非常に悪く、実用に供するレベルに達していなかった。一方、特開平10-10669号公報、特開平10-62899号公報には、ポリマーラテックスをバインダーとし、水系媒体を用いて感光性層を形成する技術が開示されている。この技術によってカブリ、画像色調が良好で、環境保全、安全性、コスト等の観点から好ましい熱現像画像記録材料の製造に道が開かれた。

【0008】しかしながら、未だ十分とは言えず、写真性能、特に画像形成後の未露光部の濃度上昇や銀の色調変化等、いわゆる画像保存性が不足しており、改善が望まれていた。このため、特開平11-129629号公報では画像保存性の改良のために、透析膜等でラテックスを精製する方法が記載されているが、精製工程で発生するラテックスの凝集に起因して塗布性が悪化してしま

う弊害がある。したがって、画像保存性と塗布性を両立する熱現像画像記録材料を提供する技術が望まれている。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前記従来における諸問題を解決し、以下の目的を達成することを課題とする。即ち、本発明の目的は、画像保存性、塗布性が共に優れた熱現像画像記録材料を提供することにある。

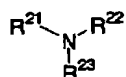
【0010】

【課題を解決するための手段】上記課題は、以下の手段により解決される。即ち、本発明は、

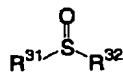
(1) 支持体の一方面上に、少なくとも1種類の感光性ハロゲン化銀、非感光性有機銀塩、銀イオンのための還元剤及びバインダーを含有する熱現像画像記録材料であって、該バインダーとして、ハロゲンイオンがラテックスに対して500ppm以下で含むポリマーラテックスを含有することを特徴とする熱現像画像記録材料である。

(2) 前記ハロゲンイオン含有量がラテックスに対して200ppm以下であることを特徴とする前記(1)の熱現像画像記録材料である。

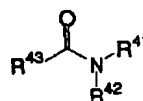
(3) 前記ハロゲンイオンが塩素イオンであることを特



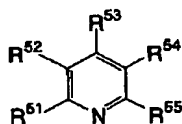
一般式(II)



一般式(III)



一般式(IV)



一般式(V)

【0013】(一般式(II))において、 $R^{21}$ 及び $R^{22}$ はそれぞれ独立にアルキル基を表し、 $R^{23}$ はアルキル基、アリール基又は複素環基を表す。 $R^{21}$ 、 $R^{22}$ 及び $R^{23}$ から選択される2以上はそれぞれ互いに連結して環を形成してもよい。一般式(III)において、 $R^{31}$ 及び $R^{32}$ はそれぞれ独立にアルキル基、アリール基又は複素環基を表す。 $R^{31}$ 及び $R^{32}$ は互いに連結して環を形成してもよい。一般式(IV)において、 $R^{41}$ 及び $R^{42}$ はそれぞれ独立にアルキル基、アリール基又は複素環基を表す。 $R^{43}$ はアルキル基、アリール基、複素環基又は-N( $R^{44}$ )( $R^{45}$ )を表す。 $R^{44}$ 及び $R^{45}$ はそれぞれ独立にアルキル基、アリール基又は複素環基を表す。 $R^{41}$ 、 $R^{42}$ 、 $R^{43}$ 、 $R^{44}$ 及び $R^{45}$ から選択される2以上はそれぞれ互いに連結して環を形成してもよい。一般式(V)において、 $R^{51}$ 、 $R^{52}$ 、 $R^{53}$ 、 $R^{54}$ 及び $R^{55}$ はそれぞれ独立に水素原子又は置換基を表す。 $R^{51}$ 、 $R^{52}$ 、 $R^{53}$ 、

微とする前記(1)又は(2)の熱現像画像記録材料である。

(4) 前記ポリマーラテックスが、脱塩工程による精製が施されていないことを特徴とする前記(1)～(3)のいずれかに記載の熱現像画像記録材料である。

(5) 前記バインダーのガラス転移温度が、 $-20^{\circ}\text{C}$ ～ $80^{\circ}\text{C}$ であることを特徴とする前記(1)～(4)のいずれかに記載の熱現像画像記録材料である。

(6) 前記ポリマーラテックスが、共役ジエン共重合ポリマーであることを特徴とする(1)～(5)の熱現像画像記録材料である。

【0011】(7) 前記還元剤としてフェノール化合物の少なくとも一種と、下記A及びBの少なくとも一方の条件を満たす化合物の少なくとも1種とを組み合わせることを特徴とする(1)～(6)のいずれかに記載の熱現像画像記録材料である。

A: 水素結合形成速度定数 $K_f$ が $20 \sim 4000$ であること

B: 下記一般式(II)、(III)、(IV)又は(V)で表される構造を有するか、分子内にホスホリル基を有すること

【0012】

【化4】

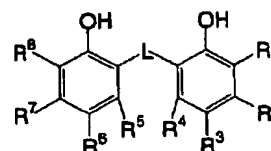
$R^{54}$ 及び $R^{55}$ から選択される2以上はそれぞれ互いに連結して環を形成してもよい。)

【0014】(8) 前記フェノール化合物が $\alpha$ -ポリフェノール化合物であることを特徴とする(7)に記載の熱現像画像記録材料である。

【0015】(9) 前記 $\alpha$ -ポリフェノール化合物が下記一般式(I)で表される化合物であることを特徴とする前記(8)に記載の熱現像画像記録材料である。

【0016】

【化5】



一般式(I)

【0017】（一般式（I）において、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 及び $R^8$ はそれぞれ独立に水素原子又はベンゼン環に置換可能な基を表し、 $L$ は—S—基又は—CH $R^9$ —基を表し、 $R^9$ は水素原子又はアルキル基を表す。）

【0018】（10）前記一般式（I）で表される化合物が、 $R^2$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 及び $R^7$ が水素原子であり、 $R^1$ 及び $R^8$ がそれぞれ独立にアルキル基であり、 $R^3$ 及び $R^6$ がそれぞれ独立にアルキル基であり、 $L$ が—CH $R^9$ —であることを特徴とする前記（9）に記載の熱現像画像記録材料である。

（11） $R^1$ 及び $R^8$ がそれぞれ独立に2級又は3級のアルキル基であることを特徴とする前記（10）に記載の熱現像画像記録材料である。

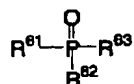
（12）前記水素結合形成速度定数 $K_f$ が70～400であることを特徴とする前記（7）～（11）のいずれかに記載の熱現像画像記録材料である。

（13）前記フェノール化合物が $\alpha$ -ポリフェノール化合物であり、分子内にホスホリル基を有する化合物の少なくとも1種と組み合わせて含有することを特徴とする前記（8）～（12）のいずれかに記載の熱現像画像記録材料である。

【0019】（14）前記分子内にホスホリル基を有する化合物が下記一般式（VI）で表される化合物であることを特徴とする前記（7）～（13）のいずれかに記載の熱現像画像記録材料である。

【0020】

【化6】



一般式（VI）

【0021】（一般式（VI）において、 $R^{61}$ 、 $R^{62}$ 及び $R^{63}$ はそれぞれ独立にアルキル基、アリール基、アラキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミノ基又はヘテロ環基を表す。）

【0022】なお、本明細書において「～」はその前後に記載される数値をそれぞれ最小値及び最大値として含む範囲を示す。

—測定条件—

測定装置 DIONEX DX500型イオンクロマトグラフィー

分離カラム AS-4a (F, Cl, Br) AS-12a (I)

溶離液 炭酸ナトリウム／炭酸水素ナトリウム 4mM

流量 1.2ml/min

【0028】本発明に用いられるポリマーラテックスは、その粒径が500nm以下であることが好ましく、より好ましくは300nm以下であり、さらに好ましくは200nm以下である。また、その材料種としては、特に制限はなく、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、ゴ

【0023】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。本発明の熱現像画像記録材料は、支持体の一方面上に、少なくとも1種類の感光性ハロゲン化銀、非感光性有機銀塩、銀イオンのための還元剤及びバインダーを含有し、該バインダーとして、ハロゲンイオンがラテックスに対して500ppm以下で含むポリマーラテックスを含有することを特徴とする。

【0024】本発明の熱現像画像記録材料は、バインダーとして、ハロゲンイオン含量を低減化して特定量以下に抑えたポリマーラテックスを用いることで、画像保存性、塗布性が共に優れる。

【0025】＜バインダー＞ここでは、バインダーとしてのポリマーラテックスについて詳しく説明をする。本発明に用いられるポリマーラテックスに含まれるハロゲンイオンとしては、フッ素イオン、塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオンがあり、写真性能上の観点から、好ましくは塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオンであり、より好ましくは塩素イオン、臭素イオンであり、特に好ましくは塩素イオンである。

【0026】本発明に用いられるポリマーラテックスに含まれるハロゲンイオン含量は、ラテックスに対し500ppm以下であるが、200ppm以下であることがより好ましく、100ppm以下であることが特に好ましい。このラテックスに対するハロゲンイオン含量が500ppmを超えると、画像保存性が悪化する。また、ハロゲンイオン含量は、ラテックス固形分に対しては1200ppm以下であることが好ましく、500ppm以下であることがより好ましく、250ppm以下であることが特に好ましい。なお、以下、ハロゲンイオン含量を示す場合、ラテックスに対するハロゲンイオン含量を示す。

【0027】本発明に用いられるポリマーラテックスに含まれるハロゲンイオン含量測定は、Sartorius Centrisart I (cut-off 5000) 等限外ろ過膜を用い、遠心分離機（3000rpm、1時間）で測定サンプルを前処理し、イオンクロマトグラフィーにより行うことができる。代表的な測定条件を以下に示す。

ム系樹脂（例えば共役ジエン共重合ポリマー）、ポリウレタン樹脂、塩化ビニル樹脂、酢酸ビニル樹脂、塩化ビニリデン樹脂、ポリオレフィン樹脂等の疎水性ポリマー又はこれらの共重合ラテックスを用いることができる。これらの中でも、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、ゴ

ム系樹脂（例えば共役ジエン共重合ポリマー）、ポリウレタン樹脂が好ましく、アクリル樹脂、ゴム系樹脂（例えば共役ジエン共重合ポリマー）がより好ましい。

【0029】本発明に用いられるポリマーラテックスとしては、特に、下記に示すモノマー群（a）～（j）から独立かつ自由に組み合わせた単独又は共重合体として選択されるものが好ましく、共役ジエン共重合ポリマーが、写真性及び膜質の観点から最も好ましい。なお、使用可能なモノマー単位には特に制限はなく、通常のラジカル重合又はイオン重合法で重合可能なものであれば、好適に用いることができる。

【0030】モノマー群（a）～（j）

（a）共役ジエン：1，3-ブタジエン、イソプレン、1，3-ペンタジエン、2-エチル-1，3-ブタジエン、2-n-プロピル-1，3-ブタジエン、2，3-ジメチル-1，3-ブタジエン、2-メチル-1，3-ブタジエン、1-フェニル-1，3-ブタジエン、1- $\alpha$ -ナフチル-1，3-ブタジエン、1- $\beta$ -ナフチル-1，3-ブタジエン、2-クロル-1，3-ブタジエン、1-ブロム-1，3-ブタジエン、1-クロル-1，3-ブタジエン、2-フルオロ-1，3-ブタジエン、2，3-ジクロル-1，3-ブタジエン、1，1，2-トリクロル-1，3-ブタジエン、2-シアノ-1，3-ブタジエン、シクロペンタジエン等

（b）オレフィン：エチレン、プロピレン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、6-ヒドロキシー-1-ヘキセン、4-ペンテン酸、8-ノネン酸メチル、ビニルスルホン酸、トリメチルビニルシラン、トリメトキシビニルシラン、1，4-ジビニルシクロヘキサノール、1，2，5-トリビニルシクロヘキサノール等

（c） $\alpha$ ， $\beta$ -不飽和カルボン酸及びその塩類：アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、アクリル酸ナトリウム、メタクリル酸アンモニウム、イタコン酸カリウム等

（d） $\alpha$ ， $\beta$ -不飽和カルボン酸エステル類：アルキルアクリレート（例えば、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、ドデシルアクリレート等）、置換アルキルアクリレート（例えば、2-クロロエチルアクリレート、ベンジルアクリレート、2-シアノエチルアクリレート等）、アルキルメタクリレート（例えば、メチルメタクリレート、ブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、ドデシルメタクリレート等）、置換アルキルメタクリレート（例えば、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、グリジルメタクリレート、グリセリンモノメタクリレート、2-アセトキシエチルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート、2-メトキシエチルメタクリレート、ポリプロピレングリコールモノメタクリレート（ポリオキシプロピレンの付加モル数=2な

いし100のもの）、3-N，N-ジメチルアミノプロピルメタクリレート、クロロ-3-N，N，N-トリメチルアンモニオプロピルメタクリレート、2-カルボキシエチルメタクリレート、3-スルホプロピルメタクリレート、4-オキシスルホプロピルメタクリレート、3-トリメトキシシリルプロピルメタクリレート、アリルメタクリレート、2-イソシアナトエチルメタクリレート等）、不飽和ジカルボン酸の誘導体（例えば、マレイン酸モノブチル、マレイン酸ジメチル、イタコン酸モノメチル、イタコン酸ジブチル等）、多官能エステル類（例えばエチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、1，4-シクロヘキサジアカリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールエタントリアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタメタクリレート、ペンタエリスリトールヘキサアクリレート、1，2，4-シクロヘキサントトラメタクリレート等）

【0031】（e） $\beta$ -不飽和カルボン酸のアミド類：例えばアクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、N，N-ジメチルアクリルアミド、N-メチル-N-ヒドロキシエチルメタクリルアミド、N-tert-ブチルアクリルアミド、N-tert-オクチルメタクリルアミド、N-シクロヘキシルアクリルアミド、N-フェニルアクリルアミド、N-（2-アセトアセトキシエチル）アクリルアミド、N-アクリロイルモルフォリン、ジアセトンアクリルアミド、イタコン酸ジアミド、N-メチルマレイミド、2-アクリルアミド-メチルプロパンスルホン酸、メチレンビスアクリルアミド、ジメタクリロイルピペラジン等

（f）不飽和ニトリル類：アクリロニトリル、メタクリロニトリル等

（g）スチレン及びその誘導体：スチレン、ビニルトルエン、p-tert-ブチルスチレン、ビニル安息香酸、ビニル安息香酸メチル、 $\alpha$ -メチルスチレン、p-クロロメチルスチレン、ビニルナフタレン、p-ヒドロキシメチルスチレン、p-スチレンスルホン酸ナトリウム塩、p-スチレンスルフィン酸カリウム塩、p-アミノメチルスチレン、1，4-ジビニルベンゼン等

（h）ビニルエーテル類：メチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、メトキシエチルビニルエーテル等

（i）ビニルエステル類：酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、安息香酸ビニル、サリチル酸ビニルクロロ酢酸ビニル等

（j）その他の重合性単量体：N-ビニルイミダゾール、4-ビニルピリジン、N-ビニルピロリドン、2-ビニルオキサゾリン、2-イソプロペニルオキサゾリン、ジビニルスルホン等

【0032】共役ジエン共重合ポリマーの好ましい例と

しては、スチレン-ブタジエン共重合体（例えばブタジエン-スチレンブロック共重合体、スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体等）、スチレン-イソプレン共重合体（例えばランダム共重合体、ブロック共重合体等）、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体（例えばジエンモノマーとしては、1, 4-ヘキサジエン、ジシクロペンタジエン、エチリデンノルボルネン等）、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体、イソブチレン-イソプレン共重合体、ブタジエン-アクリル酸エステル共重合体（例えばアクリル酸エステルとしては、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル等）、及びブタジエン-アクリル酸エステル-アクリロニトリル共重合体（アクリル酸エステルとしては前記と同様なものが使用できる）を挙げることができる。

【0033】本発明に用いられるバインダーは、成膜性と画像保存性の点でガラス転移温度（ $T_g$ ）が $-20^{\circ}\text{C}$ から $80^{\circ}\text{C}$ の範囲のものが好ましく、より好ましくは $0^{\circ}\text{C}$ ～ $70^{\circ}\text{C}$ の範囲、さらに好ましくは $10^{\circ}\text{C}$ から $60^{\circ}\text{C}$ の範囲である。バインダーとして2種以上のポリマーをブレンドして用いることも可能で、この場合、組成分を考慮し加重平均した $T_g$ が上記の範囲に入ることが好ましい。また、相分離した場合や、コアシェル構造を有する場合にはそれぞれの相の $T_g$ が上記の範囲に入ることが好ましい。

【0034】このガラス転移温度（ $T_g$ ）は下記式で計

算することができる。

$$1/T_g = \sum (X_i / T_{gi})$$

ここでは、バインダーは、 $i=1$ から $n$ までの $n$ 個のモノマーが共重合しているとする。 $X_i$ は $i$ 番目のモノマーの質量分率（ $\sum X_i = 1$ ）、 $T_{gi}$ は $i$ 番目のモノマーの単独共重合体のガラス転位温度（絶対温度）である。但し、 $\sum$ は $i$ から $n$ までの和とする。なお、各モノマー単独重合体のガラス転位点の値（ $T_{gi}$ ）は、Polymer Handbook (3rd Edition) (J. Brandrup, E. H. Immergut 著 (Wiley-Interscience, 1989)) の値を採用した。

【0035】本発明に用いられるポリマーラテックスの具体例（例示化合物（P-1）～（P-24））を挙げる。分子量は数平均分子量であり、多官能モノマーの場合は分子量の概念が適用不可能であるため記載を省略する。化学式中のポリマー主鎖部分にある $x$ 、 $y$ 、 $z$ 、 $z'$ はポリマー組成の質量比を示し、 $x$ 、 $y$ 、 $z$ 、 $z'$ の総和は100%となる。また、化学式中のポリマー側鎖部分に存在するかこの右下の数値は重合度を表す。 $T_g$ はポリマーラテックスから得られる乾膜のガラス転移温度を表す。なお、本発明はこれら具体例に限定されるわけではない。

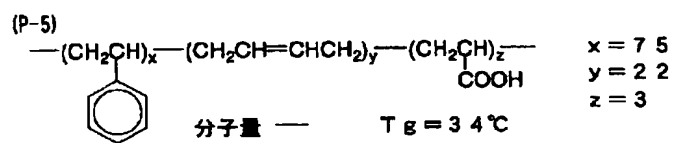
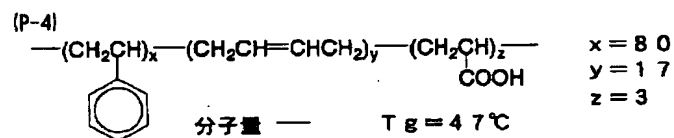
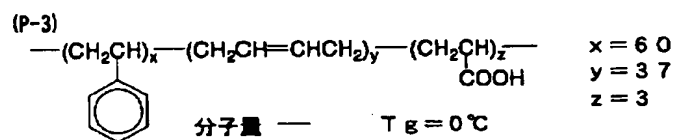
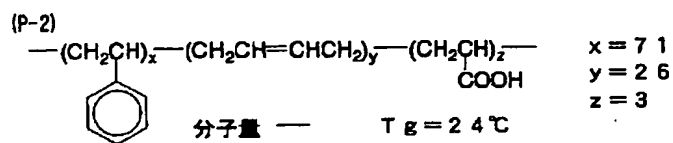
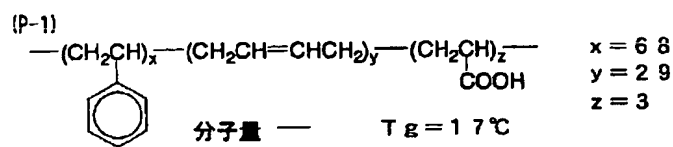
【0036】

【化7】



13

14



【0037】

【化8】

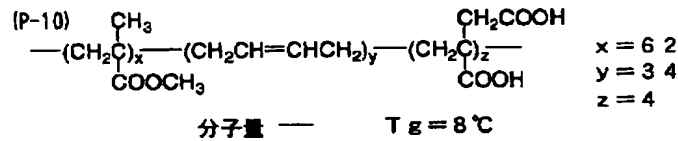
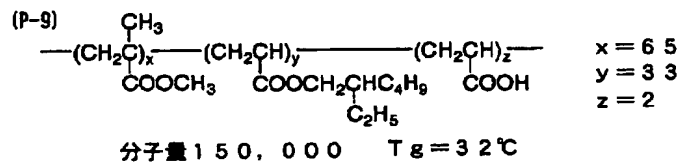
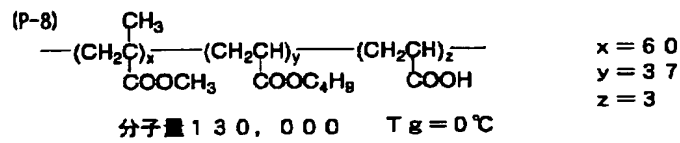
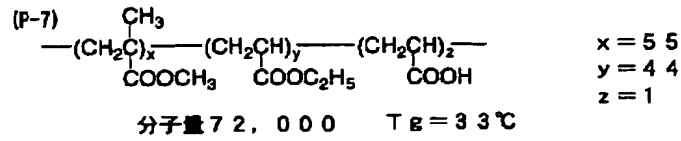
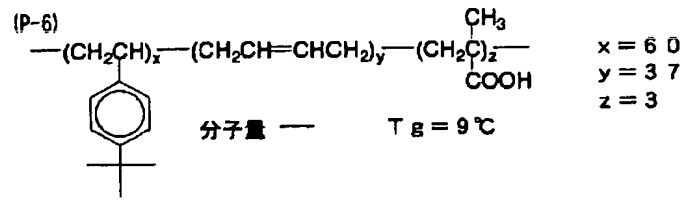
30

40

50

15

16



【0038】

30 【化9】

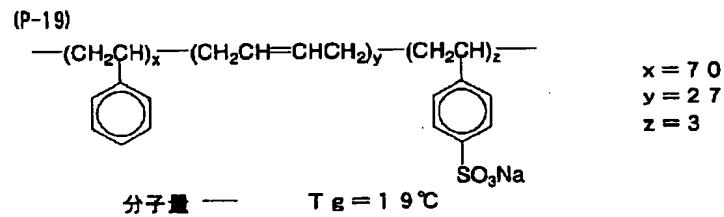
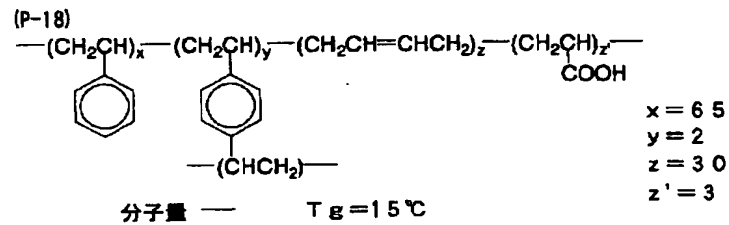
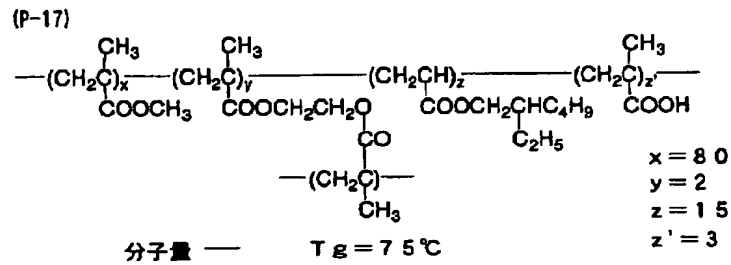
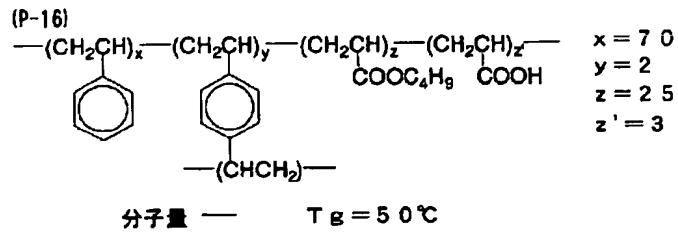
18



30 【化 1 0】

19

20

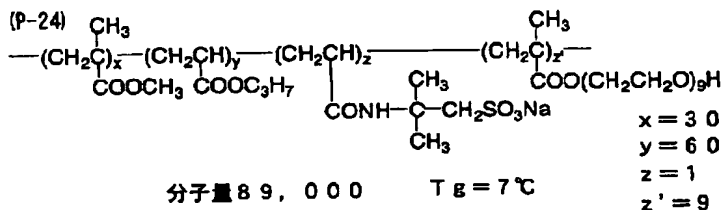
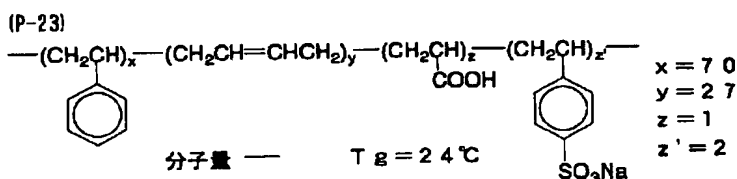
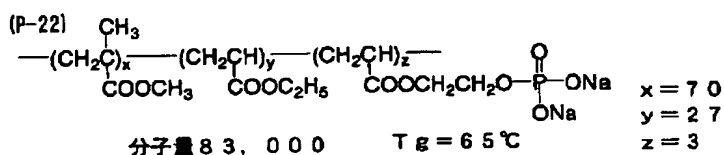
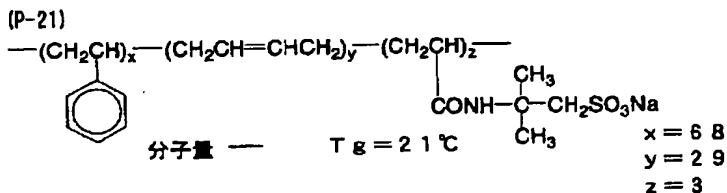
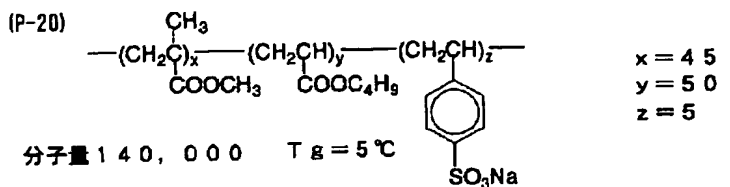


【0040】

【化11】

21

22



【0041】本発明に用いられるポリマーラテックスは、ハロゲンイオン含量を低減化したものであるが、このようなハロゲンイオン含量を低減化は、ポリマーラテックス自体をイオン交換樹脂や透析膜等による脱塩工程を経て精製することで行うことができる。しかし、この脱塩工程は、塩強度が劇的に変化するため精製や濃縮時にポリマーラテックスに凝集が発生しやすく、そのため塗布性に影響を及ぼす欠点がある。したがって、ポリマーラテックスは、脱塩工程による精製が施されていないこと

【0042】本発明に用いられるポリマーラテックスは、ハロゲンイオン含量を低減化させるために、合成に用いる添加剤の種類と使用量を極力低減化させることが好ましく、特にハロゲンイオンを含有する添加剤は使用量の低減化を行うか又は精製して用いることが好ましい。ハロゲンイオンを含有する添加剤としては、重合乳化剤等が挙げられ、予め添加剤をイオン交換膜による電気透析により脱塩して重合に用いるのが特に好ましい。

【0043】本発明に用いられるポリマーラテックス

は、乳化重合法等により容易に得ることができる。乳化重合法は、例えば、水、或いは水と水に混和し得る有機溶媒（例えばメタノール、エタノール、アセトン等）との混合溶媒を分散媒とし、分散媒に対して5～40質量%のモノマー混合物とモノマーに対して0.05～5質量%の重合開始剤と、0.1～20質量%の乳化剤とを用い、30～100℃程度、好ましくは60～90℃で3～8時間、攪拌下重合させることにより行われる。分散媒、モノマー濃度、開始剤量、乳化剤量、分散剤量、反応温度、モノマー添加方法等の諸条件は、使用するモノマーの種類や粒子の目標粒径等を考慮し、適宜設定される。また、必要に応じて分散剤や、ゲル化率制御の目的で連鎖移動剤を用いることが好ましい。

【0044】乳化重合法に用いられる開始剤としては、ポリマーラテックスのハロゲンイオン含量を低減化させるために、ハロゲンを含まない過硫酸化物及びアゾ化合物等が好適に挙げられ、より好ましくは、過硫酸アンモニウム等の無機過硫酸塩又はアゾビスシアノ吉草酸ナトリウム等のアゾニトリル化合物や2, 2'-アゾビス

(2-メチル-N-(1, 1'-ビス(ヒドロキシメチル)-2-ヒドロキシエチル)プロピオンアミド等のアゾアミド化合物等である。これらの中でも、特に好ましくは、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウムである。

【0045】乳化重合に用いられる分散剤としては、アニオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、両性界面活性剤のいずれも用いることができるが、アニオン性界面活性剤が分散性の観点から好ましい。

【0046】乳化重合に用いられる連鎖移動剤としては、Polymer Handbook (3rd Edition) (Wiley-Interscience, 1989)に記載されているものが好ましい。硫黄化合物が連鎖移動能が高く、少量で用いることで済むことからより好ましい。tert-ドデシルメルカプタンやn-ドデシルメルカプタン等疎水的なメルカプタン系の連鎖移動剤が特に好ましい。

【0047】乳化重合では、上記化合物以外に、電解質、安定化剤、増粘剤、消泡剤、酸化防止剤、架硫剤、キレート剤、凍結防止剤、ゲル化剤、架硫促進剤等合成ゴムハンドブック等に記載の添加剤を使用してもよい。

【0048】乳化重合法は、一般的には次に示す文献に従って行うことができる。「合成樹脂エマルジョン(奥田平、稲垣寛編集、高分子刊行会発行(1978))」、「合成ラテックスの応用(杉村孝明、片岡靖男、鈴木聡一、笠原啓司編集、高分子刊行会発行(1993))」、「合成ラテックスの化学(室井宗一著、高分子刊行会発行(1993))」。

【0049】以下、本発明に用いられるポリマーラテックスの合成例を示すが、これに限定されるわけではない。また、他の例示化合物でも同様な合成方法により、ハロゲンイオン含有量を低減させることができる。(合成例1-例示化合物P-1の合成)ガスモノマー反応装置(耐圧硝子工業(株)製TAS-2J型)の重合釜に、蒸留水287g、界面活性剤(サンデットBL(三洋化成(株)製)を旭化成MICRO ACILYZER G3(膜:AC110-800)にて電導度に変化しなくなるまで精製したもの:固形分30.4%)19.7g、1mol/リットル、NaOH15ml、スチレン204g、アクリル酸9.0g、tert-ドデシルメルカプタン2.4gを入れ、反応容器を密閉し攪拌速度200rpmで攪拌した。真空ポンプで脱気し窒素ガス置換を数回繰返した後に、1,3-ブタジエン87.0gを圧入して内温60℃まで昇温した。ここに過硫酸ナトリウム2.25gを水40mlに溶解した液を添加し、そのまま5時間攪拌した。さらに90℃に昇温して3時間攪拌し、反応終了後内温が室温になるまで下げた後、得られたポリマーラテックスをペーパータオルでろ過し、例示化合物P-1を620g(固形分45%、粒

径80nm、ゲル分率60%)得た。イオンクロマトグラフィーによりハロゲンイオンを測定したところ、塩素イオン濃度9ppmであった。

【0050】(合成例2-例示化合物P-2の合成)ガスモノマー反応装置(耐圧硝子工業(株)製TAS-2J型)の重合釜に、蒸留水287g、界面活性剤(サンデットBL(三洋化成(株)製)を旭化成MICRO ACILYZER G3(膜:AC110-800)にて電導度に変化しなくなるまで精製したもの:固形分30.4%)19.7g、1mol/リットル、NaOH15ml、エチレンジアミン4酢酸4ナトリウム塩0.06g、スチレン213g、アクリル酸9.0g、tert-ドデシルメルカプタン2.4gを入れ、反応容器を密閉し攪拌速度200rpmで攪拌した。真空ポンプで脱気し窒素ガス置換を数回繰返した後に、1,3-ブタジエン78.0gを圧入して内温60℃まで昇温した。ここに過硫酸ナトリウム0.6gを水40mlに溶解した液を添加し、そのまま5時間攪拌した。さらに90℃に昇温して3時間攪拌し、反応終了後内温が室温になるまで下げた後、得られたポリマーラテックスをペーパータオルでろ過し、例示化合物P-2を615g(固形分45%、粒径76nm、ゲル分率65%)得た。イオンクロマトグラフィーによりハロゲンイオンを測定したところ、塩素イオン濃度10ppmであった。

【0051】(合成例3-例示化合物P-20の合成)攪拌装置及び冷却管を備えたガラス製3つ口フラスコに、蒸留水297g、界面活性剤(サンデットBL(三洋化成(株)製)を旭化成MICRO ACILYZER G3(膜:AC110-800)にて電導度に変化しなくなるまで精製したもの:固形分30.4%)9.9g、1mol/リットル、NaOH15ml、メチルメタクリレート135g、ブチルアクリレート150g、スチレンスルホン酸ナトリウム15g、tert-ドデシルメルカプタン2.4gを入れ、窒素気流下攪拌速度200rpmで攪拌し内温60℃まで昇温した。ここに過硫酸ナトリウム0.6gを水40mlに溶解した液を添加し、そのまま5時間攪拌した。さらに90℃に昇温して3時間攪拌し、反応終了後内温が室温になるまで下げた後、得られたポリマーラテックスをペーパータオルでろ過し、例示化合物P-20を610g(固形分45%、粒径93nm、ゲル分率0%)得た。イオンクロマトグラフィーによりハロゲンイオンを測定したところ、塩素イオン濃度8ppmであった。

【0052】ここで、ゲル分率は下記のようにして算出された値である。アルミホイルシャーレにラテックスサンプルを25g秤量し、送風乾燥機で60℃2時間乾燥させる。この乾膜をさらに120℃0.5時間乾燥させ、約2×2cmに裁断する。これを金網カゴに入れ、トルエン60mlで16時間以上放置する。トルエンから取り出したカゴを110℃1時間乾燥させ、カゴに残

ったサンプル量を秤量し、ゲル分率を算出する。

【0053】本発明に用いられるポリマーラテックスは、その塗布液における溶媒として、水系溶媒を用いることができるが、水混和性の有機溶媒と併用してもよい。水混和性の有機溶媒としては、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール等のアルコール系、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ等のセロソルブ系、酢酸エチル、ジメチルホルミアミド等を挙げることができる。これら有機溶媒の添加量は、溶媒の50%以下、より好ましくは30%以下であることが好ましい。

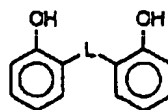
【0054】本発明に用いられるポリマーラテックス（バインダー）の有機銀塩含有層における添加量は、全バインダー／有機銀塩の質量比が1/10～10/1、更には1/5～4/1の範囲が好ましい。また、通常、有機銀塩含有層は、感光性銀塩である感光性ハロゲン化銀が含有された感光性層（乳剤層）でもあり、このような場合、全バインダー／ハロゲン化銀の質量比は400～5、より好ましくは200～10の範囲が好ましい。なお、画像形成層における全バインダー量は0.2～30g/m<sup>2</sup>であることが好ましく、より好ましくは1～15g/m<sup>2</sup>の範囲が好ましい。画像形成層には架橋のための架橋剤、塗布性改良のための界面活性剤等を添加してもよい。

【0055】＜還元剤＞ここでは、還元剤について詳しく説明をする。本発明に用いる還元剤としては、従来公知の還元剤を用いることができるが、本発明においては、（1）還元剤としてフェノール化合物の少なくとも一種と、（2）条件A（水素結合形成速度定数K<sub>f</sub>が20～4000であること）及び条件B（上記一般式（I）、（III）、（IV）又は（V）で表される構造を有するか、分子内にホスホリル基を有すること）の少なくとも一方の条件を満たす化合物の少なくとも1種とを組み合わせる含有することが好ましい。このように特定の還元剤と特定の化合物とを組み合わせることで、熱現像性を実質的に維持しつつ、画像保存性が大きく改良させることができる観点から好適である。

【0056】本発明に用いられる還元剤としては、フェノール化合物を少なくとも1種が好適に用いられるが、該フェノール化合物を還元剤として用いることは欧州特許公開EP0803764A1号公報、特開昭51-51933号公報、特開平6-3793号公報等で公知であり、それら公知のフェノール化合物が好適に使用することができる。その中でもo-ポリフェノール化合物が熱現像性が高いことから好ましい。本明細書において「o-ポリフェノール化合物」とは、下記の構造：

【0057】

【化12】



【0058】を分子中に含むものであればいかなる化合物であってもよい。中でも、上記一般式（I）の化合物は熱現像性がより高いことから好ましい。上記一般式（I）の化合物について詳細に説明する。

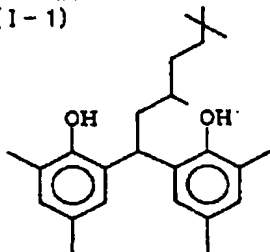
【0059】一般式（I）において、R<sup>1</sup>～R<sup>8</sup>はそれぞれ独立に水素原子又はベンゼン環に置換可能な基を表す。ベンゼン環に置換可能な基としては、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アラールキル基、アルコキシ基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、アシル基、カルバモイル基、スルファモイル基、アルコキシカルボニル基、スルホニル基、アルコキシアルキル基、アシルアミノアルキル基等が挙げられる。アルキル基の例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、イソプロピル基、t-ブチル基、t-アミル基、シクロヘキシル基、1-メチルシクロヘキシル基等が挙げられる。アラールキル基の例としては、ベンジル基等が挙げられる。R<sup>1</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>6</sup>及びR<sup>8</sup>は、好ましくはそれぞれ独立にアルキル基を表し、より好ましくは、炭素数1～20の1級アルキル基、炭素数3～20の2級アルキル基又は炭素数4～20の3級アルキル基を表す。これらの基はさらに適当な置換基を有していてもよい。置換基としてはハロゲン原子、アリール基、ヘテロ環基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヒドロキシル基、アシルオキシ基、アミノ基、アルコキシカルボニル基、アシル基、アシルアミノ基、オキシカルボニル基、カルバモイル基、スルホニル基、スルファモイル基、スルホンアミド基、ホスホリル基、カルボキシル基等が挙げられる。

【0060】1級アルキル基の例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ドデシル基、ベンジル基、メトキシメチル基、2-メトキシエチル基、フェネチル基、ヘキシルオキシカルボニルメチル基等が挙げられる。好ましくは、メチル基及びエチル基である。2級アルキル基の例としては、イソプロピル基、シクロヘキシル基、シクロペンチル基、1-メトキシメチル-エチル基、1-ブトキシエチル-エチル基等が挙げられる。好ましくは無置換の2級アルキル基であり、特に好ましくはイソプロピル基及びシクロヘキシル基である。3級アルキル基の例としては、t-ブチル基、t-アミル基、t-オクチル基、1-メチルシクロヘキシル基、1-メチルシクロペンチル基、1-メチルシクロプロピル基、1-メチル-1-フェニルエチル基、1,1-ジメチル-4-ヘキシルオキシカルボニルブチル基等が挙げられる。好ましくは無置換の3級アルキル基であり、特に好ましくはt-ブチル基及び1-

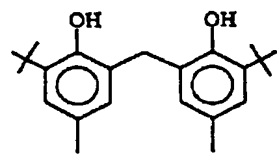
メチルシクロヘキシル基であり、最も好ましくは $t$ -ブチル基である。

【0061】 $R^1$ 及び $R^8$ としては、それぞれ独立に2級アルキル基又は3級アルキル基であることが好ましい。2級アルキル基又は3級アルキル基を選択すれば、塗布量を大幅に低減することができるため、熱現像画像記録材料の製造コストや手間を大幅に削減することができる。また、2級アルキル基又は3級アルキル基を選択すると、ホスホリル基を有する化合物と併用しなければ画像安定性が極めて悪くなるが、本発明にしたがって併用すれば画像安定性が大幅に改善される。現像活性の点では $R^1$ 及び $R^8$ として3級アルキル基が好ましい。また、 $R^1$ 及び $R^8$ は、同一であっても異なってもよいが、同一である方がより好ましい。 $R^3$ 及び $R^6$ としては、無置換のアルキル基が好ましく、具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、イソプロピル基、 $t$ -ブチル基、 $t$ -アミル基、シクロヘキシル基、1-メチルシクロヘキシル基等が挙げられる。より好ましくはメチル基、エチル基、イソプロピル基、 $t$ -ブチル基であり、メチル基、エチル基が最も好ましい。 $R^2$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 及び $R^7$ は、好ましくはそれぞれ独立に水素原子、ハロ

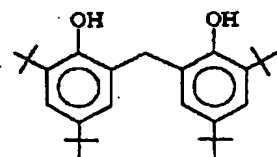
(1-1)



(1-3)



(1-5)



【0065】

ゲン原子、アルキル基を表し、より好ましくは水素原子である。

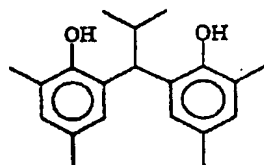
【0062】 $L$ は $-S-$ 基又は $-CHR^9-$ 基を表し、 $R^9$ は水素原子又はアルキル基を表す。アルキル基は、炭素数1~20のものが好ましく、無置換でもよいし、他の基で置換されていてもよい。無置換のアルキル基の例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘプチル基、ウンデシル基、イソプロピル基、1-エチルベンチル基、2, 4, 4-トリメチルベンチル基等が挙げられる。アルキル基の置換基としては、 $R^1$ 、 $R^3$ 、 $R^6$ 及び $R^8$ の場合と同様である。 $R^9$ として、より好ましくは、水素原子又は炭素数1から12の無置換のアルキル基で、さらに好ましくは、水素原子又は炭素数1~7のアルキル基であり、特に好ましくは水素原子、メチル基又は $n$ -プロピル基である。

【0063】以下、一般式(I)の化合物の具体例(例示化合物(I-1)~(I-34))を示すが、本発明はこれら具体例に限定されるものではない。

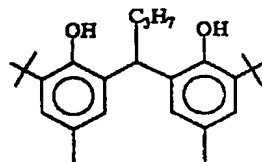
【0064】

【化13】

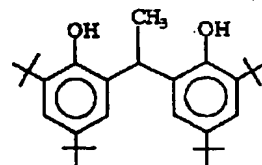
(1-2)



(1-4)



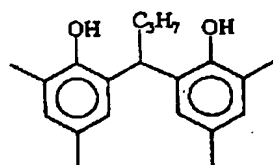
(1-6)



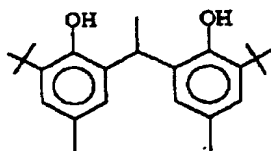
【化14】



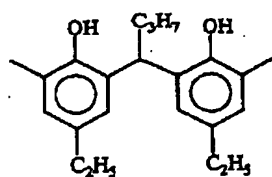
(1-7)



(1-9)

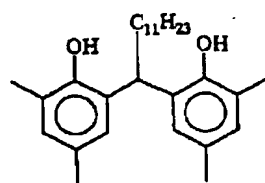


(1-11)

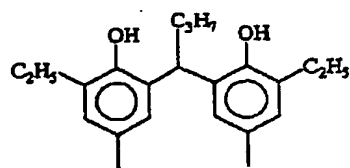


【0066】

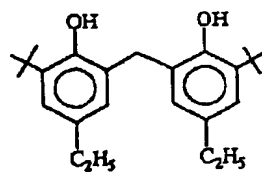
(1-8)



(1-10)



(1-12)



【化15】

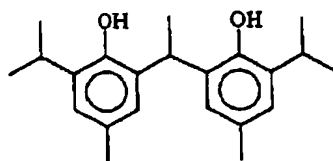
(17)

特開 2 0 0 2 - 2 2 9 1 4 9

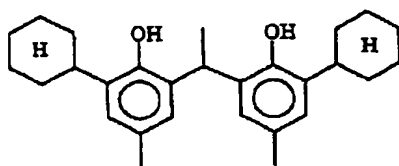
31

32

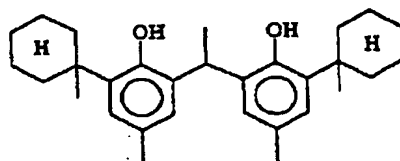
(1-13)



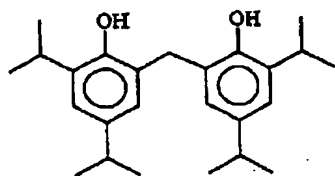
(1-14)



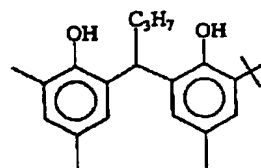
(1-15)



(1-16)



(1-17)



【 0 0 6 7 】

【 化 1 6 】

30

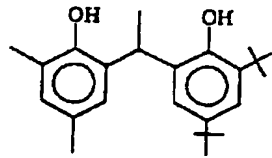
40

50

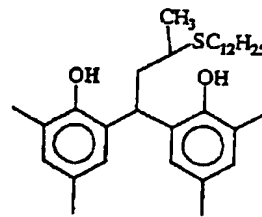
33

34

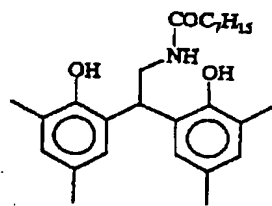
(1-18)



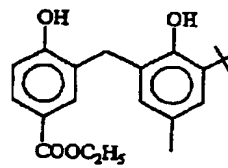
(1-19)



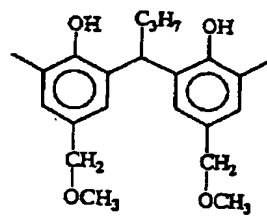
(1-20)



(1-21)



(1-22)



【0068】

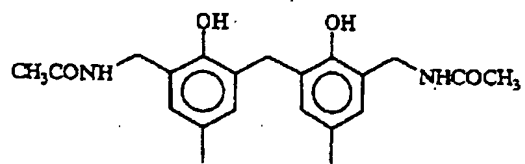
【化17】

30

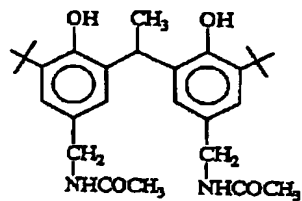
40

50

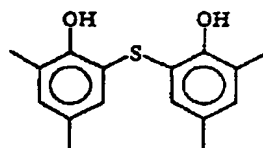
(1-23)



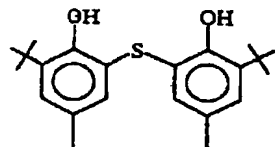
(1-24)



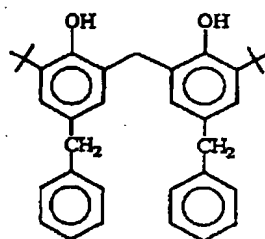
(1-25)



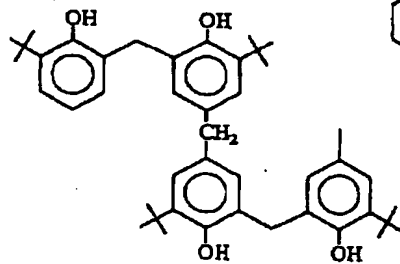
(1-26)



(1-27)



(1-28)



30

【0069】

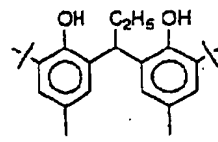
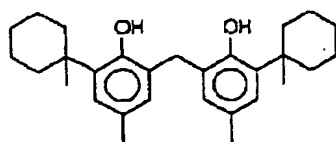
【化18】

37

38

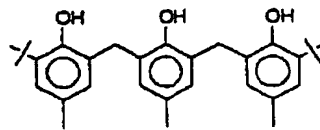
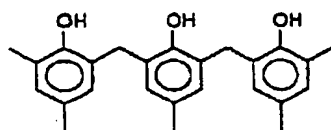
(I-29)

(I-30)

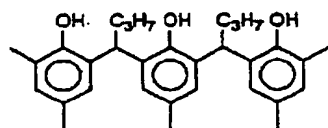


(I-31)

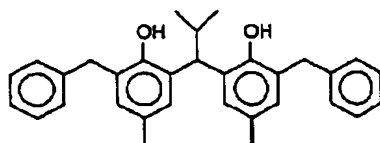
(I-32)



(I-33)



(I-34)



【0070】フェノール化合物の具体例は、上記一般式 (I) の化合物の具体例の他にも欧州特許公開0803764A1号公報、特開昭51-51933号公報、特開平6-3793号公報に記載されているものも好適に挙げられる。フェノール化合物の添加量は0.01～4.0 g/m<sup>2</sup>であることが好ましく、0.1～2.0 g/m<sup>2</sup>であることがより好ましく、画像形成層を有する面の銀1モルに対しては2～40%モル含まれることが好ましく、5～30%モルで含まれることがさらに好ましい。

【0071】次に、水素結合形成速度定数K<sub>f</sub>が20～4000である化合物について説明する。水素結合形成の目安として用いられる水素結合形成速度定数K<sub>f</sub>は、

R. W. Taftらが、J. Am. Chem. Soc., 91, 4794 (1969)等で検討している定数である。これらは、p-FC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OHと化合物間での水素結合を起こすときの反応速度定数で、F-NMR、IR、又は熱力学的手法を用いて測定している。化合物の水素結合形成速度定数K<sub>f</sub>については、前記、J. Am. Chem. Soc., 91, 4794 (1969)に記載されている。本発明においては、K<sub>f</sub>が20～4000が好ましく、70～4000がより好ましく、100～4000が更に好ましく、250～2000が特に好ましい。水素結合形成速度定数K<sub>f</sub>が20～4000である化合物の代表例を以下に示す。

【0072】

K<sub>f</sub>

ヘキサメチルフォスフォアミド	3600
トリフェニルフォスフィンオキシド	1456±80
4-ジメチルアミノピリジン	650±90
ジメチルスルホキシド	338±7
2, 6-ジメチル-γ-ピロン	318±18
テトラメチルウレア	261±5
トリメチルフォスフェート	250±8
N, N-ジメチルアセトアミド	242±6

N, N-ジメチルベンズアミド	167 ± 16
フェニルメチルスルホキシド	141 ± 4
4-メトキシピリジン	139 ± 2
4-メチルピリジン	107 ± 2
N, N-ジメチルシクロヘキシルアミン	118 ± 2
N, N-ジメチルフォルムアミド	115 ± 2
ジフェニルスルホキシド	106 ± 2
フラボン	98 ± 6
N, N-ジメチル-n-プロピルアミン	95 ± 1
トリメチルアミン	85 ± 2
2-n-ブチルピリジン	76 ± 2
ピリジン	76 ± 1
キノリン	71 ± 3
トリ-n-ブチルアミン	37 ± 3
N, N-ジメチルベンジルアミン	38 ± 3
ピリミジン	22.5 ± 0.5

【0073】次に一般式 (I I) の化合物について詳細に説明する。一般式 (I I) において、 $R^{21}$  及び  $R^{22}$  はそれぞれ独立にアルキル基を表す。 $R^{23}$  はアルキル基、アリール基又は複素環基を表す。これらの基は無置換でも置換基で置換されていてもよい。置換基としては後述する  $R^{51}$  における置換基を挙げることができる。 $R^{21}$  及び  $R^{22}$  として具体的には、アルキル基はメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、イソプロピル基、 $t$ -ブチル基、 $t$ -アミル基、シクロヘキシル基、1-メチルシクロヘキシル基、ベンジル基等、アリール基はフェニル基、 $p$ -トルリル基、 $p$ -メトキシフェニル基等、複素環基は2-テトラヒドロフラニル基、4-ピリジル基があげられる。これらの置換基は無置換でもよいし、他の基で置換されていてもよい。但し、ここでのアルキル基はアルケニル基やアルキニル基は含まないものである。 $R^{21}$ 、 $R^{22}$  及び  $R^{23}$  から選択される2以上はそれぞれ互いに連結して環を形成してもよい。

【0074】一般式 (I I I) の化合物について詳細に説明する。一般式 (I I I) において、 $R^{31}$  及び  $R^{32}$  はそれぞれ独立にアルキル基、アリール基又は複素環基を表す。これらの基は無置換でも置換基で置換されていてもよい。置換基としては後述する  $R^{51}$  における置換基を挙げることができる。 $R^{31}$  及び  $R^{32}$  は具体的には、アルキル基はメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、イソプロピル基、 $t$ -ブチル基、 $t$ -アミル基、シクロヘキシル基、1-メチルシクロヘキシル基、ベンジル基等、アリール基はフェニル基、 $p$ -トルリル基、 $p$ -メトキシフェニル基等、複素環基は2-テトラヒドロフラニル基、4-ピリジル基があげられる。これらの置換基は無置換でもよいし、他の基で置換されていてもよい。 $R^{31}$  及び  $R^{32}$  は互いに連結して環を形成してもよい。

【0075】一般式 (I V) の化合物について詳細に説明する。一般式 (I V) において、 $R^{41}$  及び  $R^{42}$  はそれぞれ独立にアルキル基、アリール基又は複素環基を表

す。 $R^{43}$  はアルキル基、アリール基、複素環基又は-N ( $R^{44}$ ) ( $R^{45}$ ) を表し、 $R^{44}$  及び  $R^{45}$  はそれぞれ独立にアルキル基、アリール基、複素環基を表す。これらの基は無置換でも置換基で置換されていてもよい。置換基としては後述する  $R^{51}$  における置換基を挙げることができる。 $R^{41}$ 、 $R^{42}$ 、 $R^{43}$  は具体的には、アルキル基はメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、イソプロピル基、 $t$ -ブチル基、 $t$ -アミル基、シクロヘキシル基、1-メチルシクロヘキシル基、ベンジル基等、アリール基はフェニル基、 $p$ -トルリル基、 $p$ -メトキシフェニル基等、複素環基は2-テトラヒドロフラニル基、4-ピリジル基があげられる。これらの置換基は無置換でもよいし、他の基で置換されていてもよい。 $R^{41}$ 、 $R^{42}$ 、 $R^{43}$ 、 $R^{44}$  及び  $R^{45}$  から選択される2以上はそれぞれ互いに連結して環を形成してもよい。

【0076】一般式 (V) の化合物について詳細に説明する。一般式 (V) において、 $R^{51}$ 、 $R^{52}$ 、 $R^{53}$ 、 $R^{54}$  及び  $R^{55}$  はそれぞれ独立に水素原子又は置換基を表す。置換基としては、直鎖又は分岐、鎖状又は環状のアルキル基、直鎖又は分岐、鎖状又は環状のアルケニル基、アルキニル基、アリール基、アシルオキシ基、アルコシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、カルバモイルオキシ基、カルボンアミド基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アリールオキシカルボニル基、アルコシカルボニル基、N-アシルスルファモイル基、N-スルファモイルカルバモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アルコシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、アミノ基、アンモニオ基、シアノ基、ニトロ基、カルボキシ基、ヒドロキシ基、スルホ基、メルカプト基、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ウレイド基、複素環基 (例えば、窒素、酸素及びイオウ等を少なくとも1個以

上含み、3～12員環の単環、縮合環)、複素環オキシ基、複素環チオ基、アシル基、スルファモイルアミノ基、シリル基、ハロゲン原子が挙げられる。

【0077】具体的には、水素原子、炭素数1～10の直鎖又は分岐、鎖状又は環状のアルキル基(例えば、トリフルオロメチル、メチル、エチル、プロピル、ヘプタフルオロプロピル、イソプロピル、ブチル、*t*-ブチル、*t*-ペンチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、オクチル、2-エチルヘキシル等)、炭素数2～10の直鎖又は分岐、鎖状又は環状のアルケニル基(例えばビニル、1-メチルビニル、シクロヘキセン-1-イル等)、炭素数2～10のアルキニル基(例えば、エチニル、1-プロピニル等)、炭素数6～14のアリール基(例えば、フェニル、ナフチル等)、炭素数1～10のアシルオキシ基(例えば、アセトキシ、ベンゾイルオキシ等)、炭素数2～10のアルコキシカルボニルオキシ基(例えば、メトキシカルボニルオキシ基、2-メトキシエトキシカルボニルオキシ基等)、炭素数7～14のアリールオキシカルボニルオキシ基(例えばフェノキシカルボニルオキシ基等)炭素数1～12のカルバモイルオキシ基(例えば、N、N-ジメチルカルバモイルオキシ等)、炭素数1～12のカルボンアミド基(例えば、ホルムアミド、N-メチルアセトアミド、アセトアミド、N-メチルホルムアミド、ベンツアミド等)、炭素数1～10のスルホンアミド基(例えば、メタンスルホンアミド、ベンゼンスルホンアミド、*p*-トルエンスルホンアミド等)、炭素数1～10のカルバモイル基(例えば、N-メチルカルバモイル、N、N-ジエチルカルバモイル、N-メチルカルバモイル等)、炭素数0～10のスルファモイル基(例えば、N-ブチルスルファモイル、N、N-ジエチルスルファモイル、N-メチル-N-(4-メトキシフェニル)スルファモイル等)、炭素数1～10のアルコキシ基(例えば、メトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、オクチルオキシ、*t*-オクチルオキシ等)、炭素数6～14のアリールオキシ基(例えば、フェノキシ、4-メトキシフェノキシ、ナフトキシ等)、炭素数7～14のアリールオキシカルボニル基(例えば、フェノキシカルボニル、ナフトキシカルボニル等)、炭素数2～10のアルコキシカルボニル基(例えば、メトキシカルボニル、*t*-ブトキシカルボニル等)、炭素数1～12のN-アシルスルファモイル基(例えば、N-エチルスルファモイル、N-ベンゾイルスルファモイル等)、炭素数1～12のN-スルファモイルカルバモイル基(例えばN-メタンスルホニルカルバモイル基等)、炭素数1～10のアルキルスルホニル基(例えば、メタンスルホニル、オクチルスルホニル、2-メトキシエチルスルホニル等)、炭素数6～14のアリールスルホニル基(例えば、ベンゼンスルホニル、*p*-トルエンスルホニル、4-フェニルスルホニルフェ

ニルスルホニル等)、炭素数2～10のアルコキシカルボニルアミノ基(例えば、エトキシカルボニルアミノ等)、炭素数7～14のアリールオキシカルボニルアミノ基(例えば、フェノキシカルボニルアミノ、ナフトキシカルボニルアミノ等)、炭素数0～10のアミノ基(例えばアミノ、メチルアミノ、ジエチルアミノ、ジイソプロピルアミノ、アニリノ、モルホリノ等)、炭素数3～12のアンモニオ基(例えば、トリメチルアンモニオ基、ジメチルベンジルアンモニオ基等)シアノ基、ニトロ基、カルボキシ基、ヒドロキシ基、スルホ基、メルカプト基、炭素数1～10のアルキルスルフィニル基(例えば、メタンスルフィニル、オクタンスルフィニル等)、炭素数6～14のアリールスルフィニル基(例えば、ベンゼンスルフィニル、4-クロロフェニルスルフィニル、*p*-トルエンスルフィニル等)、炭素数1～10のアルキルチオ基(例えば、メチルチオ、オクチルチオ、シクロヘキシルチオ等)、炭素数6～14のアリールチオ基(例えば、フェニルチオ、ナフチルチオ等)、炭素数1～13のウレイド基(例えば、3-メチルウレイド、3,3-ジメチルウレイド、1,3-ジフェニルウレイド等)、炭素数2～15の複素環基(ヘテロ原子としては例えば、窒素、酸素及びイオウ等を少なくとも1個以上含み、3～12員環の単環、縮合環で、例えば、2-フリル、2-ピラニル、2-ピリジル、2-チエニル、2-イミダゾリル、モルホリノ、2-キノリル、2-ベンツイミダゾリル、2-ベンゾチアゾリル、2-ベンゾオキサゾリル等)、複素環オキシ基(例えば、ピリジルオキシ、ピラゾリルオキシ等)、複素環チオ基(例えば、テトラゾリルチオ、1,3,4-チアジアゾリルチオ、1,3,4-オキサジアゾリルチオ、ベンツイミダゾリルチオ等)、炭素数1～12のアシル基(例えば、アセチル、ベンゾイル、トリフルオロアセチル等)、炭素数0～10のスルファモイルアミノ基(例えば、N-ブチルスルファモイルアミノ、N-フェニルスルファモイルアミノ等)、炭素数3～12のシリル基(例えば、トリメチルシリル、ジメチル-*t*-ブチルシリル等)、ハロゲン原子(例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等)が挙げられる。上記の置換基はさらに置換基を有していてもよく、その置換基の例としてはここで挙げた置換基が挙げられる。 $R^{51}$ 、 $R^{52}$ 、 $R^{53}$ 、 $R^{54}$ 及び $R^{55}$ から選択される2以上はそれぞれ互いに連結して環を形成してもよい。

【0078】以下に、電子供与性化合物である、一般式(I I)、一般式(I I I)、一般式(I V)、一般式(V)の化合物の具体例(例示化合物(1)～(32))を示すが、本発明はこれら具体例に限定されるものではない。

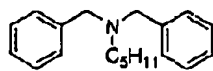
【0079】

【化19】

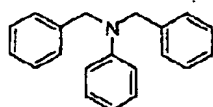
43

44

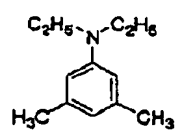
(1)



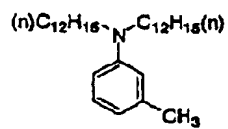
(2)



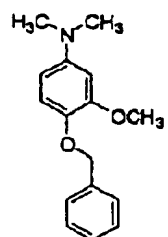
(3)



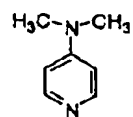
(4)



(5)



(6)



40

【 0 0 8 0 】

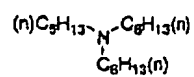
【 化 2 0 】



45

46

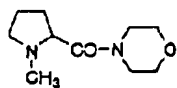
(7)



【0081】

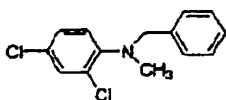
【化21】

(8)

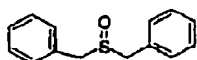


10

(9)

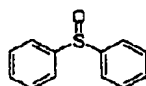


(10)

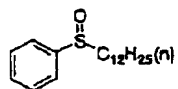


20

(11)

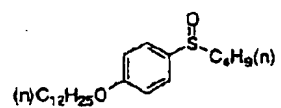


(12)



30

(13)



(14)

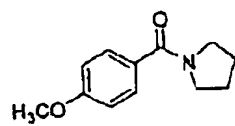


40

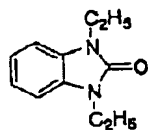
47

48

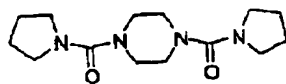
(15)



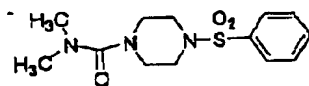
(16)



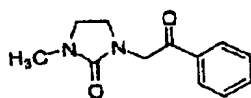
(17)



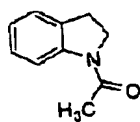
(18)



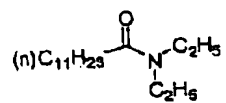
(19)



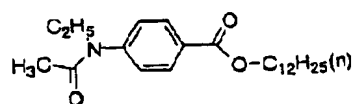
(20)



(21)



(22)

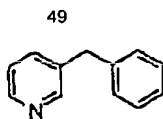


【0082】

【化22】

40

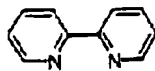
(23)



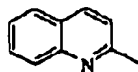
【0083】

【化23】

(24)

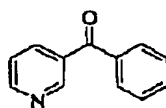


(25)

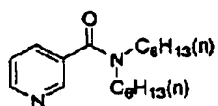


10

(26)

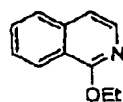


(27)

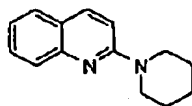


20

(28)

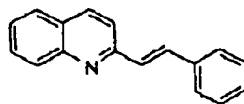


(29)



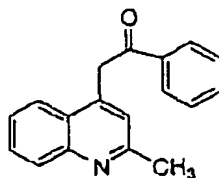
30

(30)

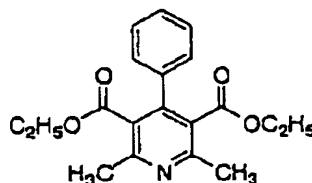


40

(31)



(32)



【0084】次にホスホリル基を有する化合物について詳細に説明する。本発明に用いられる「ホスホリル基を有する化合物」(以下、ホスホリル化合物と記すことがある)は、ホスホリル基を分子内に1個以上有していればいかなる化合物であってもよい。特に、上記一般式(VI)で表される化合物が好ましい。

【0085】一般式(VI)において、 $R^{61}$ 、 $R^{62}$ 及び $R^{63}$ はそれぞれ独立にアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミノ基又はヘテロ環基を表す。これらの基は無置換であっても置換基を有していてもよい。

【0086】アルキル基の例としては、メチル基、エチル基、ブチル基、オクチル基、ドデシル基、イソプロピル基、*t*-ブチル基、*t*-アミル基、*t*-オクチル基、シクロヘキシル基、1-メチルシクロヘキシル基等が挙げられる。アリール基の例としては、フェニル基、クレジル基、キシリル基、ナフチル基、4-*t*-ブチルフェニル基、4-*t*-オクチルフェニル基、4-アニシジル基、3,5-ジクロロフェニル基等が挙げられる。アラルキル基の例としては、ベンジル基、フェネチル基、2-フェノキシプロピル基等が挙げられる。アルコキシ基の例としては、メトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基、オクチルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基、3,5,5-トリメチルヘキシルオキシ基、ドデシルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、4-メチルシクロヘキシルオキシ基、ベンジルオキシ基等が挙げられる。アリールオキシ基の例としては、フェノキシ基、クレジロキシ基、イソプロピルフェノキシ基、4-*t*-ブチルフェノキシ基、ナフトキシ基、ピフェニルオキシ基等が挙げられる。アミノ基としてはジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジブチルアミノ基、ジオクチルアミノ基、*N*-メチル-*N*-ヘキシルアミノ基、ジシクロヘキシルアミノ基、ジフェニルアミノ基、*N*-メチル-*N*-フェニルアミノ基等が挙げられる。

【0087】 $R^{61}$ 、 $R^{62}$ 及び $R^{63}$ としては、アルキル

基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基が好ましい。より好ましくは、 $R^{61}$ 、 $R^{62}$ 及び $R^{63}$ のうち少なくとも一つ以上がアルキル基又はアリール基であり、さらに好ましくは、二つ以上がアルキル基又はアリール基である。安価に入手できる点では $R^{61}$ 、 $R^{62}$ 及び $R^{63}$ が同一の基であることが好ましい。 $R^{61}$ 、 $R^{62}$ 及び $R^{63}$ が置換基を有する場合、置換基としてはハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アミノ基、アシル基、アシルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、スルホンアミド基、アシルオキシ基、オキシカルボニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホニル基、ホスホリル基等が挙げられる。置換基として好ましくは置換又は無置換のアルキル基、アリール基、アルコキシ基又はアリールオキシ基であり、例えばメチル基、エチル基、イソプロピル基、*t*-ブチル基、*t*-オクチル基、フェニル基、4-アルコキシフェニル基、4-アシルオキシフェニル基、メトキシ基、フェノキシ基等が挙げられる。

【0088】 $R^{63}$ としては、フェニル基が好ましく、少なくともオルト位の一つが置換されたフェニル基が更に好ましい。オルト位の置換基について更に詳しく説明すると、直鎖又は分岐、鎖状又は環状のアルキル基、直鎖又は分岐、鎖状又は環状のアルケニル基、アルキニル基、アリール基、アシルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、カルバモイルオキシ基、カルボンアミド基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アリールオキシカルボニル基、アルコキシカルボニル基、*N*-アシルスルファモイル基、*N*-スルファモイルカルバモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、アミノ基、アンモニオ基、シアノ基、ニトロ基、カルボキシ基、ヒドロキシ基、スルホ基、メルカプト基、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、アルキル

チオ基、アリールチオ基、ウレイド基、複素環基（例えば、窒素、酸素及びイオウ等を少なくとも1個以上含み、3～12員環の単環、縮合環）、複素環オキシ基、複素環チオ基、アシル基、スルファモイルアミノ基、シリル基、ハロゲン原子が挙げられる。

【0089】具体的には、水素原子、炭素数1～10の直鎖又は分岐、鎖状又は環状のアルキル基（例えば、トリフルオロメチル、メチル、エチル、プロピル、ヘプタフルオロプロピル、イソプロピル、ブチル、*t*-ブチル、*t*-ペンチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、オクチル、2-エチルヘキシル等）、炭素数2～10の直鎖又は分岐、鎖状又は環状のアルケニル基（例えばビニル、1-メチルビニル、シクロヘキセン-1-イル等）、炭素数2～10のアルキニル基（例えば、エチニル、1-プロピニル等）、炭素数6～14のアリール基（例えば、フェニル、ナフチル等）、炭素数1～10のアシルオキシ基（例えば、アセトキシ、ベンゾイルオキシ等）、炭素数2～10のアルコキシカルボニルオキシ基（例えば、メトキシカルボニルオキシ基、2-メトキシエトキシカルボニルオキシ基等）、炭素数7～14のアリールオキシカルボニルオキシ基（例えばフェノキシカルボニルオキシ基等）、炭素数1～12のカルバモイルオキシ基（例えば、N、N-ジメチルカルバモイルオキシ等）、炭素数1～12のカルボンアミド基（例えば、ホルムアミド、N-メチルアセトアミド、アセトアミド、N-メチルホルムアミド、ベンツアミド等）、炭素数1～10のスルホンアミド基（例えば、メタンスルホンアミド、ベンゼンスルホンアミド、*p*-トルエンスルホンアミド等）、炭素数1～10のカルバモイル基（例えば、N-メチルカルバモイル、N、N-ジエチルカルバモイル、N-メシルカルバモイル等）、炭素数0～10のスルファモイル基（例えば、N-ブチルスルファモイル、N、N-ジエチルスルファモイル、N-メチル-N-（4-メトキシフェニル）スルファモイル等）、炭素数1～10のアルコキシ基（例えば、メトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、オクチルオキシ、*t*-オクチルオキシ等）、炭素数6～14のアリールオキシ基（例えば、フェノキシ、4-メトキシフェノキシ、ナフトキシ等）、炭素数7～14のアリールオキシカルボニル基（例えば、フェノキシカルボニル、ナフトキシカルボニル等）、炭素数2～10のアルコキシカルボニル基（例えば、メトキシカルボニル、*t*-ブトキシカルボニル等）、炭素数1～12のN-アシルスルファモイル基（例えば、N-エチルスルファモイル、N-ベンゾイルスルファモイル等）、炭素数1～12のN-スルファモイルカルバモイル基（例えば、N-メタンスルホンカルバモイル基等）、炭素数1～10のアルキルスルホニル基（例えば、メタンスルホニル、オクチルスルホニル、2-メトキシエチルスルホニル等）、炭素数6～

14のアリールスルホニル基（例えば、ベンゼンスルホニル、*p*-トルエンスルホニル、4-フェニルスルホニルフェニルスルホニル等）、炭素数2～10のアルコキシカルボニルアミノ基（例えば、エトキシカルボニルアミノ等）、炭素数7～14のアリールオキシカルボニルアミノ基（例えば、フェノキシカルボニルアミノ、ナフトキシカルボニルアミノ等）、炭素数0～10のアミノ基（例えば、アミノ、メチルアミノ、ジエチルアミノ、ジイソプロピルアミノ、アニリノ、モルホリノ等）、炭素数3～12のアンモニオ基（例えば、トリメチルアンモニオ基、ジメチルベンジルアンモニオ基等）シアノ基、ニトロ基、カルボキシ基、ヒドロキシ基、スルホ基、メルカプト基、炭素数1～10のアルキルスルフィニル基（例えば、メタンスルフィニル、オクタンスルフィニル等）、炭素数6～14のアリールスルフィニル基（例えば、ベンゼンスルフィニル、4-クロロフェニルスルフィニル、*p*-トルエンスルフィニル等）、炭素数1～10のアルキルチオ基（例えば、メチルチオ、オクチルチオ、シクロヘキシルチオ等）、炭素数6～14のアリールチオ基（例えば、フェニルチオ、ナフチルチオ等）、炭素数1～13のウレイド基（例えば、3-メチルウレイド、3,3-ジメチルウレイド、1,3-ジフェニルウレイド等）、炭素数2～15の複素環基（ヘテロ原子としては例えば、窒素、酸素及びイオウ等を少なくとも1個以上含み、3～12員環の単環、縮合環で、例えば、2-フリル、2-ピラニル、2-ピリジル、2-チエニル、2-イミダゾリル、モルホリノ、2-キノリル、2-ベンツイミダゾリル、2-ベンゾチアゾリル、2-ベンゾオキサゾリル等）、複素環オキシ基（例えば、ピリジルオキシ、ピラゾリルオキシ等）、複素環チオ基（例えば、テトラゾリルチオ、1,3,4-チアジアゾリルチオ、1,3,4-オキサジアゾリルチオ、ベンツイミダゾリルチオ等）、炭素数1～12のアシル基（例えば、アセチル、ベンゾイル、トリフルオロアセチル等）、炭素数0～10のスルファモイルアミノ基（例えば、N-ブチルスルファモイルアミノ、N-フェニルスルファモイルアミノ等）、炭素数3～12のシリル基（例えば、トリメチルシリル、ジメチル-*t*-ブチルシリル等）、ハロゲン原子（例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等）が挙げられる。これらの置換基はR<sup>63</sup>のフェニル基のオルト位以外にも存在していてもよい。R<sup>63</sup>がオルト位に置換基を有するフェニル基の場合、R<sup>61</sup>、R<sup>62</sup>はアルキル基、アリール基が好ましい。

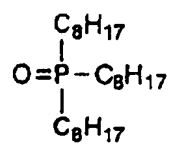
【0090】以下に、ホスホリル基を有する化合物の具体例（例示化合物（I I-1）～（I I-90））を示すが、本発明はこれら具体例に限定されるものではない。

【0091】

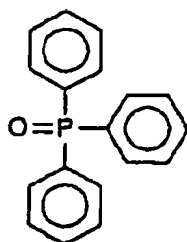
【化24】

55

(II-1)

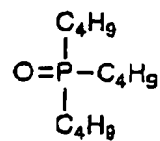


(II-2)

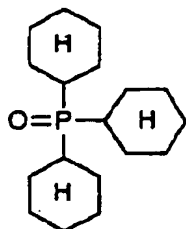


56

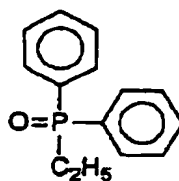
(II-3)



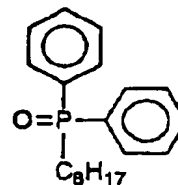
(II-4)



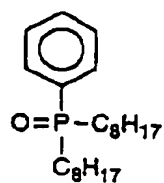
(II-5)



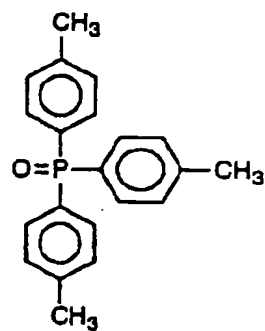
(II-6)



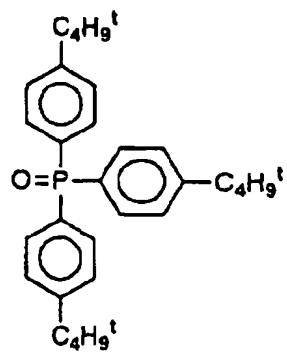
(II-7)



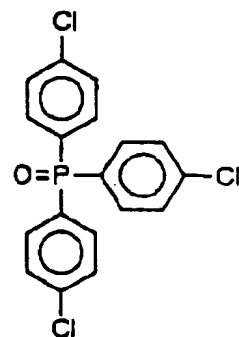
(II-8)



(II-9)



(II-10)



【0092】

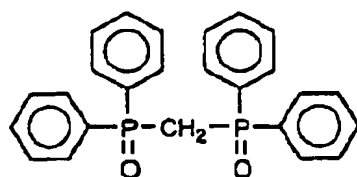
40

【化25】

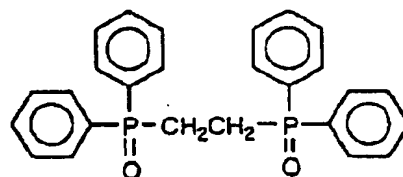
57

58

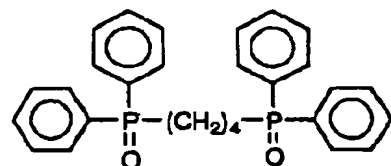
(II-11)



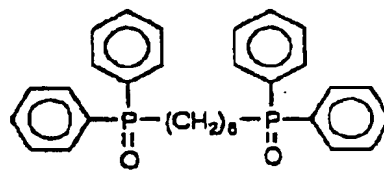
(II-12)



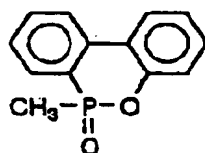
(II-13)



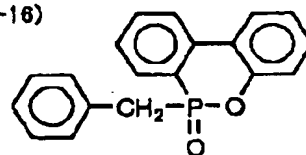
(II-14)



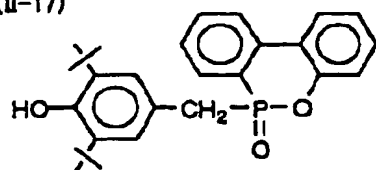
(II-15)



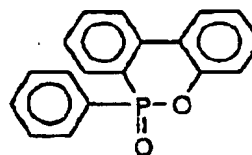
(II-16)



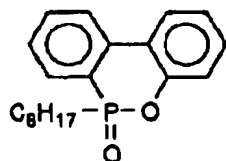
(II-17)



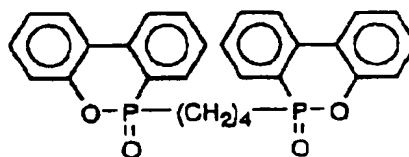
(II-18)



(II-19)



(II-20)

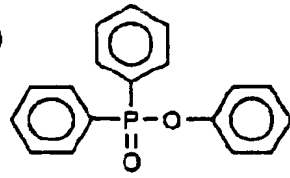


【0093】

40 【化26】

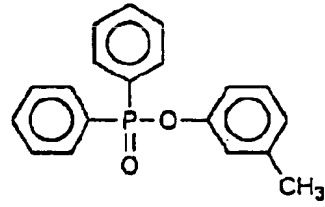
59

(II-21)

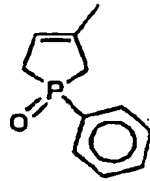


60

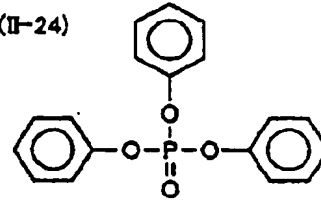
(II-22)



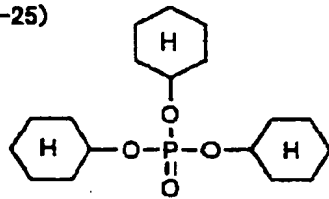
(II-23)



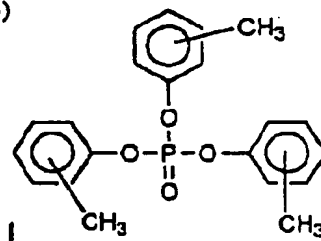
(II-24)



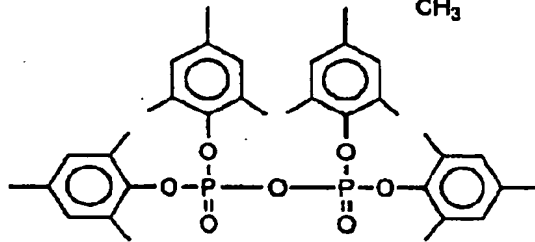
(II-25)



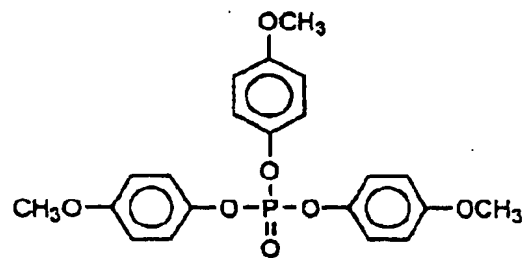
(II-26)



(II-27)



(II-28)



【0094】

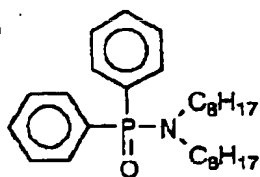
40 【化27】



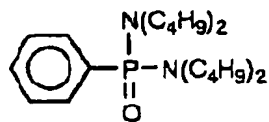
61

62

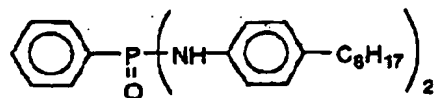
(II-29)



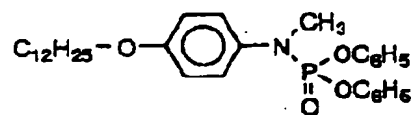
(II-30)



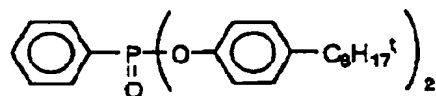
(II-31)



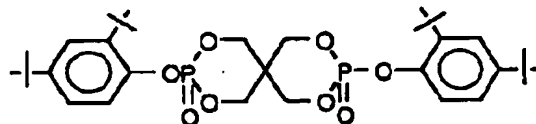
(II-32)



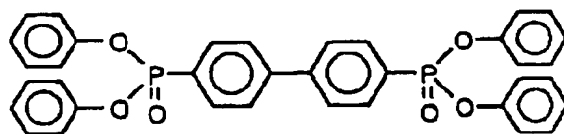
(II-33)



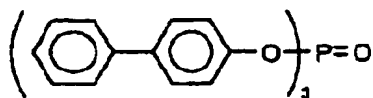
(II-34)



(II-35)



(II-36)

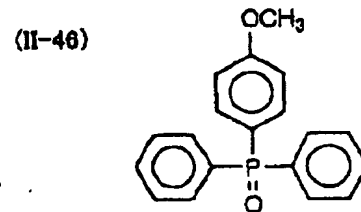
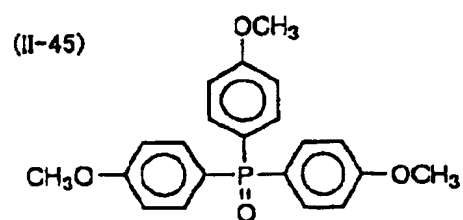
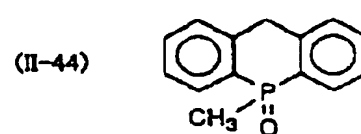
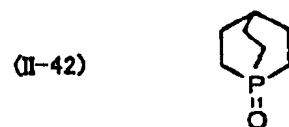
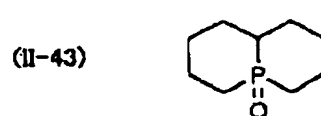
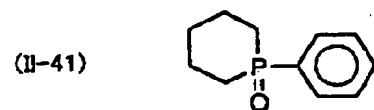
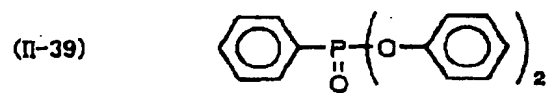
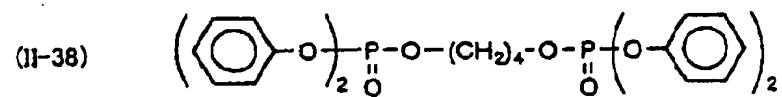
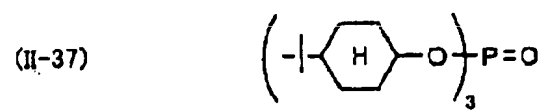


【0095】

【化28】

63

64

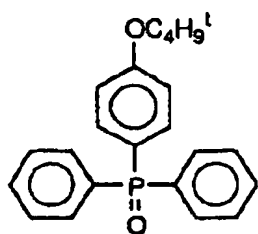


【0096】

【化29】

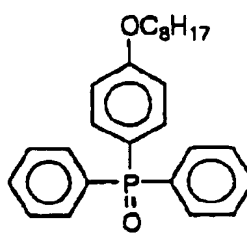
65

(II-47)

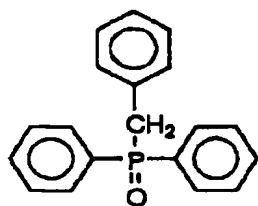


66

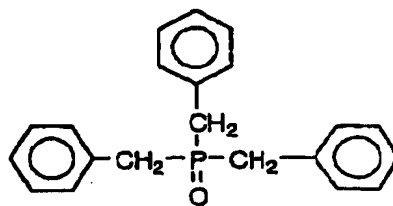
(II-48)



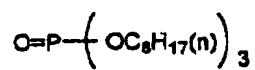
(II-49)



(II-50)



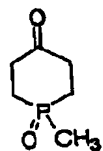
(II-51)



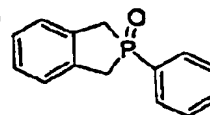
(II-52)



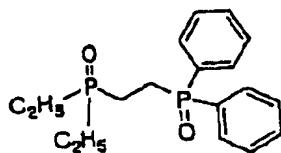
(II-53)



(II-54)



(II-55)



【0097】

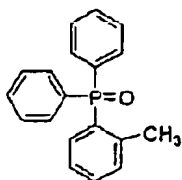
40

【化30】

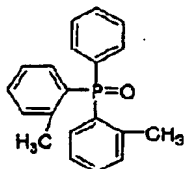
67

68

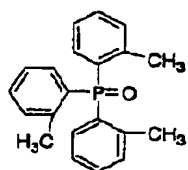
(II-56)



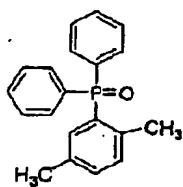
(II-57)



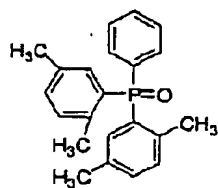
(II-58)



(II-59)



(II-60)



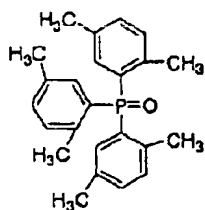
【0098】

【化31】

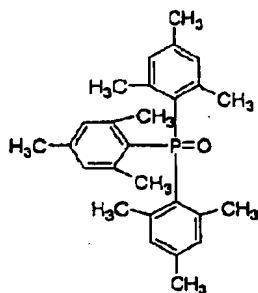
69

70

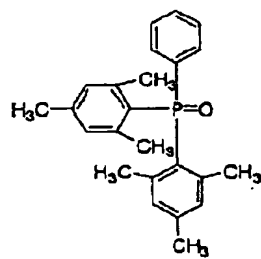
(II-61)



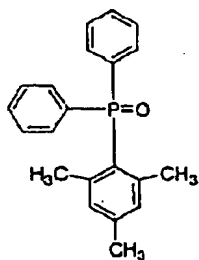
(II-62)



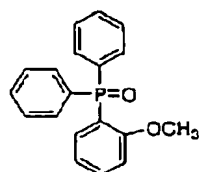
(II-63)



(II-64)



(II-65)



【0099】

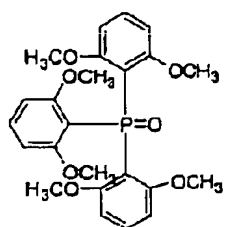
40

【化32】

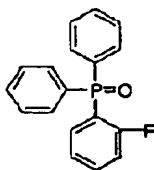
71

72

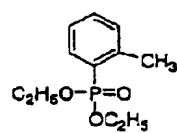
(II-66)



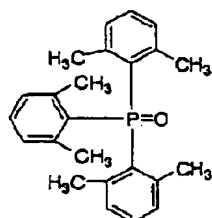
(II-67)



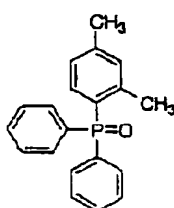
(II-68)



(II-69)



(II-70)



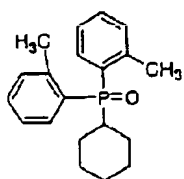
【0100】  
【化33】

40

73

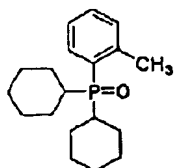
74

(II-71)



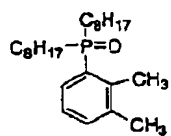
【0101】  
【化34】

(II-72)



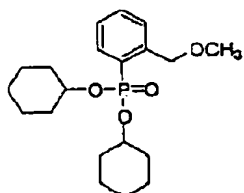
10

(II-73)



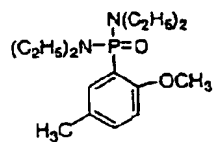
20

(II-74)



30

(II-75)

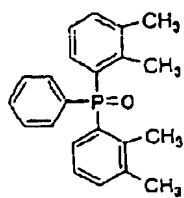


40

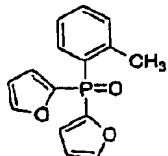
75

76

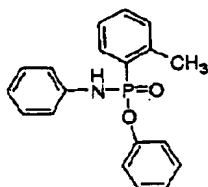
(II-76)



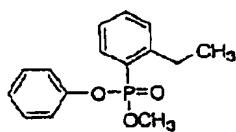
(II-77)



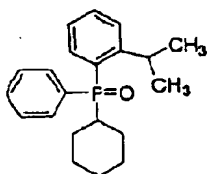
(II-78)



(II-79)



(II-80)



【0102】

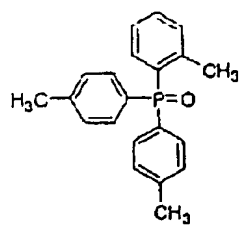
40 【化35】



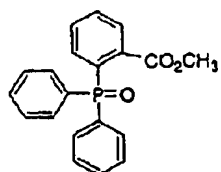
77

78

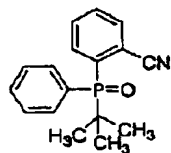
(II-81)



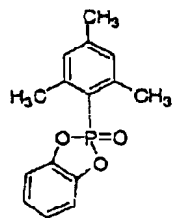
(II-82)



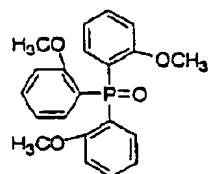
(II-83)



(II-84)



(II-85)



【0103】

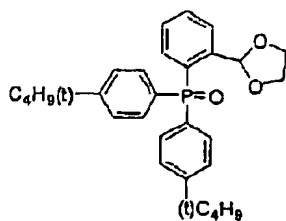
40

【化36】

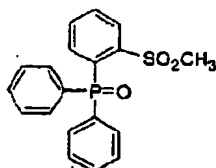
79

80

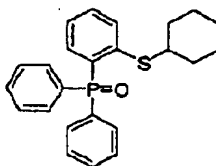
(II-86)



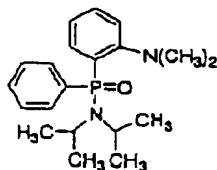
(II-87)



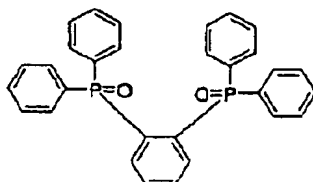
(II-88)



(II-89)



(II-90)



【0104】A及びBの少なくとも一方の条件を満たす化合物の添加量は、それぞれ0.01～4.0 g/m<sup>2</sup>であることが好ましく、0.1～2.0 g/m<sup>2</sup>であることがより好ましく、画像形成層を有する面の銀1モルに対しては2～40%モル含まれることが好ましく、5～30%モル%で含まれることがさらに好ましい。フェノール化合物（一般式（I）の化合物）と前記A及びBの少なくとも一方の条件を満たす化合物との添加量比（モル比）は0.1～10の範囲が好ましく、0.1～2.0の範囲がより好ましい。さらに好ましくは0.5～1.5の範囲である。フェノール化合物（一般式（I）

の化合物）及びA及びBの少なくとも一方の条件を満たす化合物は、有機銀塩を含有する画像形成層に含有させることが好ましいが、一方を画像形成層に他方をその隣接する非画像形成層に含有させてもよく、両者を非画像形成層に含有させることを可能である。また、画像形成層が複数層で構成されている場合にそれぞれを別層に含有させることもできる。

【0105】フェノール化合物（一般式（I）の化合物）及びA及びBの少なくとも一方の条件を満たす化合物は溶液形態、乳化分散形態、固体微粒子分散物形態等、いかなる方法で塗布液に含有せしめ、画像記録材料

に含有させてもよい。よく知られている乳化分散法としては、ジブチルフタレート、トリクレジルフォスフェート、グリセリルトリアセテートあるいはジエチルフタレート等のオイル、酢酸エチルやシクロヘキサノン等の補助溶媒を用いて溶解し、機械的に乳化分散物を作製する方法が挙げられる。また、固体微粒子分散法としては、フェノール化合物（一般式（I）の化合物）及びA及びBの少なくとも一方の条件を満足する化合物の粉末を水等の適当な溶媒中にボールミル、コロイドミル、振動ボールミル、サンドミル、ジェットミル、ローラーミルあるいは超音波によって分散し、固体分散物を作製する方法が挙げられる。尚、その際に保護コロイド（例えば、ポリビニルアルコール）、界面活性剤（例えばトリイソプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウム（3つのイソプロピル基の置換位置が異なるものの混合物）等のアニオン性界面活性剤）を用いてもよい。水分散物には防腐剤（例えばベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩）を含有させることができる。

【0106】＜非感光性有機銀塩＞ここでは、非感光性有機銀塩について詳細に説明する。本発明に用いられる有機銀塩は、光に対して比較的安定であるが、露光された光触媒（感光性ハロゲン化銀の潜像等）及び熱現像剤の存在下で、80℃或いはそれ以上に加熱された場合に銀画像を形成する銀塩であることが好ましい。有機銀塩は銀イオンを還元できる源を含む任意の有機物質であってよい。このような非感光性有機銀塩については、特開平10-62899号公報の段落番号0048～0049、欧州特許公開EP0803763A1号公報の第18ページ第24行～第19ページ第37行、欧州特許公開EP0962812A1号公報に記載されている。その中でも、有機酸銀塩、特に（炭素数が10～30、好ましくは15～28の）長鎖脂肪族カルボン酸の銀塩が好ましい。有機酸銀塩の好ましい例としては、ペヘン酸銀、アラキジン酸銀、ステアリン酸銀、オレイン酸銀、ラウリン酸銀、カブロン酸銀、ミリスチン酸銀、パルミチン酸銀、これらの混合物等が挙げられる。

【0107】本発明に用いられる有機銀塩の形状としては特に制限はないが、りん片状の有機銀塩が好ましい。なお、りん片状の有機銀塩とは、次のようにして定義する。有機銀塩粒子を電子顕微鏡で観察し、有機銀塩粒子の形状を直方体と近似し、この直方体の辺を一番短かい方からa、b、cとした（cはbと同じであってもよい。）とき、短い方の数値a、bで計算し、次のようにしてxを求める。

$$x = b/a$$

このようにして200個程度の粒子についてxを求め、その平均値x（平均）としたとき、 $x（平均） \geq 1.5$ の関係を満たすものをりん片状とする。好ましくは $30 \geq x（平均） \geq 1.5$ 、より好ましくは $20 \geq x（平均） \geq 2.0$ である。因みに針状とは $1 \leq x（平均） <$

1.5である。また、aはbとcを辺とする面を主平面とした平板状粒子（有機銀塩粒子）の厚さとみることができる。aの平均は $0.01 \mu m \sim 0.23 \mu m$ が好ましく $0.1 \mu m \sim 0.20 \mu m$ がより好ましい。c/bの平均は好ましくは1～6、より好ましくは1.05～4、さらに好ましくは1.1～3、特に好ましくは1.1～2である。

【0108】本発明に用いられる有機銀塩の粒子サイズ分布は単分散であることが好ましい。単分散とは短軸、長軸それぞれの長さの標準偏差を短軸、長軸それぞれで割った値の100分率が好ましくは100%以下、より好ましくは80%以下、更に好ましくは50%以下である。有機銀塩の形状の測定方法としては有機銀塩分散物の透過型電子顕微鏡像より求めることができる。単分散性を測定する別の方法として、有機銀塩の体積加重平均直径の標準偏差を求める方法があり、体積加重平均直径で割った値の百分率（変動係数）が好ましくは100%以下、より好ましくは80%以下、更に好ましくは50%以下である。測定方法としては例えば液中に分散した有機銀塩にレーザー光を照射し、その散乱光のゆらぎの時間変化に対する自己相関関数を求めることにより得られた粒子サイズ（体積加重平均直径）から求めることができる。

【0109】本発明に用いられる有機酸銀の製造及びその分散法は、公知の方法を適用することができる。例えば上記の特開平10-62899号公報、欧州特許公開EP0803763A1号公報、欧州特許公開EP0962812A1公報を参考にすることができる。本発明においては、有機銀塩水分散液と感光性銀塩水分散液を混合して画像記録材料を製造することが可能であるが、有機銀塩と感光性銀塩の混合比率は目的に応じて選べるが、有機銀塩に対する感光性銀塩の割合は1～30モル%の範囲が好ましく、更に3～20モル%、特に5～15モル%の範囲が好ましい。混合する際に2種以上の有機銀塩水分散液と2種以上の感光性銀塩水分散液を混合することは、写真特性の調節のために好ましく用いられる方法である。有機銀塩は所望の量で使用できるが、銀量として $0.1 \sim 5 g/m^2$ が好ましく、さらに好ましくは $1 \sim 3 g/m^2$ である。

【0110】＜感光性ハロゲン化銀＞ここでは感光性ハロゲン化銀について詳細に説明する。本発明に用いられる感光性ハロゲン化銀としては、ハロゲン組成として特に制限はなく、塩化銀、塩臭化銀、臭化銀、ヨウ臭化銀、ヨウ塩臭化銀等があげ挙げられる。粒子内におけるハロゲン組成の分布は均一であってもよく、ハロゲン組成がステップ状に変化したものでもよく、或いは連続的に変化したものでもよい。また、コア/シェル構造を有するハロゲン化銀粒子を好ましく用いることができる。構造として好ましくいものは2～5重構造であり、より好ましくは2～4重構造のコア/シェル粒子を用いるこ

とができる。また塩化銀又は塩臭化銀粒子の表面に臭化銀を局在させる技術も好ましく用いることができる。

【0111】本発明に用いられる感光性ハロゲン化銀の製造方法は当業界ではよく知られており例えば、リサーチディスクロージャー 1978年6月の第17029号、及び米国特許第3700458号明細書に記載されている方法を用いることができるが、具体的にはゼラチンあるいは他のポリマー溶液中に銀供給化合物及びハロゲン供給化合物を添加することにより感光性ハロゲン化銀を調製し、その後で有機銀塩と混合する方法を用いる。

【0112】本発明に用いられる感光性ハロゲン化銀の粒子サイズは、画像形成後の白濁を低く抑える目的のために小さいことが好ましく具体的には0.20 $\mu$ m以下、より好ましくは0.01~0.15 $\mu$ m、更に好ましくは0.02~0.12 $\mu$ mがよい。ここでいう粒子サイズとは、ハロゲン化銀粒子が立方体あるいは八面体のいわゆる正常晶である場合、その他正常晶でない場合、例えば球状粒子、棒状粒子等の場合には、ハロゲン化銀粒子の体積と同等な球を考えたときの直径をいい、ハロゲン化銀粒子が平板状粒子である場合には主表面の投影面積と同面積の円像に換算したときの直径をいう。

【0113】本発明に用いられるハロゲン化銀の粒子形状としては立方体、八面体、平板状粒子、球状粒子、棒状粒子、ジャガイモ状粒子等を挙げることができるが、本発明においては特に立方体状粒子が好ましい。ハロゲン化銀粒子のコーナーが丸まった粒子も好ましく用いることができる。感光性ハロゲン化銀粒子の外表面の面指数（ミラー指数）については特に制限はないが、分光増感色素が吸着した場合の分光増感効率が高い {100}面の占める割合が高いことが好ましい。その割合としては50%以上が好ましく、65%以上がより好ましく、80%以上が更に好ましい。ミラー指数 {100}面の比率は増感色素の吸着における {111}面と {100}面との吸着依存性を利用したT. Tani; J. Imaging Sci., 29, 165 (1985年)に記載の方法により求めることができる。

【0114】本発明に用いられる感光性ハロゲン化銀は、周期律表（第1~18族までを示す）の第8族~第10族の金属又は金属錯体を含有することが好ましい。周期律表の第8族~第10族の金属又は金属錯体の中心金属として好ましくは、ロジウム、レニウム、ルテニウム、オスミウム、イリジウムである。これら金属錯体は1種類でもよいし、同種金属及び異種金属の錯体を2種以上併用してもよい。好ましい含有率は銀1モルに対し $1 \times 10^{-9}$ モルから $1 \times 10^{-3}$ モルの範囲が好ましい。これらの金属錯体については特開平11-65021号公報段落番号0018~0024に記載されている。

【0115】本発明に用いられるハロゲン化銀としては、イリジウム化合物を含有させてなるものが好まし

い。イリジウム化合物としては、例えば、ヘキサクロロイリジウム、ヘキサアンミンイリジウム、トリオキザラトイリジウム、ヘキサシアノイリジウム、ペンタクロロニトロシルイリジウム等が挙げられる。これらのイリジウム化合物は、水あるいは適当な溶媒に溶解して用いられるが、イリジウム化合物の溶液を安定化させるために一般によく行われる方法、すなわち、ハロゲン化水素水溶液（例えば塩酸、臭酸、フッ酸等）、あるいはハロゲン化アルカリ（例えばKCl、NaCl、KBr、NaBr等）を添加する方法を用いることができる。水溶性イリジウムを用いる代わりにハロゲン化銀調製時に、あらかじめイリジウムをドーブしてある別のハロゲン化銀粒子を添加して溶解させることも可能である。これらイリジウム化合物の添加量はハロゲン化銀1モル当たり $1 \times 10^{-8}$ モル~ $1 \times 10^{-3}$ モルの範囲が好ましく、 $1 \times 10^{-7}$ モル~ $5 \times 10^{-4}$ モルの範囲がより好ましい。

【0116】本発明に用いられるハロゲン化銀に含有することのできる金属原子（例えば[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>4-</sup>）、ハロゲン化銀乳剤の脱塩法、化学増感法については特開平11-84574号公報段落番号0046~0050、特開平11-65021号公報段落番号0025~0031に記載されている。本発明の熱現像画像記録材料では、現像促進剤として特願平11-73951号明細書に記載の式(A)で表されるフェノール誘導体が好ましく用いられる。

【0117】本発明に用いられるハロゲン化銀に適用できる増感色素としては、ハロゲン化銀粒子に吸着した際、所望の波長領域でハロゲン化銀粒子を分光増感できるもので、露光光源の分光特性に適した分光感度を有する増感色素を有利に選択することができる。増感色素及び添加法については、特開平11-65021号公報の段落番号0103~0109、特開平10-186572号公報一般式(II)で表される化合物、欧州特許公開EP0803764A1号公報の第19ページ第38行~第20ページ第35行に記載されている。増感色素をハロゲン化銀乳剤中に添加する時期は、脱塩工程後、塗布までの時期が好ましく、より好ましくは脱塩後から化学熟成の開始前までの時期である。増感色素の添加量は、感度やカブリの性能に合わせて所望の量にすることができるが、感光性層のハロゲン化銀1モル当たり $10^{-6}$ ~1モルが好ましく、さらに好ましくは $10^{-4}$ ~ $10^{-1}$ モルである。また、強色増感剤を用いることもできる。強色増感剤としては、欧州特許公開第587,338号公報、米国特許第3,877,943号明細書、同第4,873,184号明細書、特開平5-341432号公報、特開平11-109547号公報、特開平10-111543号公報等に記載の化合物が挙げられる。

【0118】本発明における感光性ハロゲン化銀は、硫黄増感法、セレン増感法もしくはテルル増感法にて化学

増感されていることが好ましい。硫黄増感法、セレン増感法、テルル増感法に好ましく用いられる化合物としては公知の化合物、例えば、特開平7-128768号公報等に記載の化合物等を使用することができる。特に本発明においてはテルル増感が好ましく、テルル増感剤としては例えばジアシルテルリド類、ビス（オキシカルボニル）テルリド類、ビス（カルバモイル）テルリド類、ジアシルテルリド類、ビス（オキシカルボニル）ジテルリド類、ビス（カルバモイル）ジテルリド類、 $P=Te$ 結合を有する化合物、テルロカルボン酸塩類、テルロスルホナート類、 $P-Te$ 結合を有する化合物、テルロカルボニル化合物等を用いることができる。具体的には、特開平11-65021号公報段落番号0030に記載の文献に記載の化合物を挙げることができる。特に特開平5-313284号公報中の一般式（I I）、（I I I）、（I V）で示される化合物が好ましい。

【0119】本発明における感光性ハロゲン化銀の化学増感は、粒子形成後で塗布前であればいかなる時期でも可能であり、脱塩後、（1）分光増感前、（2）分光増感と同時、（3）分光増感後、（4）塗布直前等があり得る。特に分光増感後に行われることが好ましい。硫黄、セレン及びテルル増感剤の使用量は、使用するハロゲン化銀粒子、化学熟成条件等によって変わるが、ハロゲン化銀1モル当たり $10^{-8} \sim 10^{-2}$ モル、好ましくは $10^{-7} \sim 10^{-3}$ モル程度を用いる。化学増感の条件としては特に制限はないが、 $pH$ としては5～8、 $pAg$ としては6～11、好ましくは7～10であり、温度としては40～95℃、好ましくは44～70℃である。

【0120】本発明に用いられる感光性ハロゲン化銀（その乳剤）は、一種だけでもよいし、二種以上（例えば、平均粒子サイズの異なるもの、ハロゲン組成の異なるもの、晶癖の異なるもの、化学増感の条件の異なるもの）併用してもよい。感度の異なる感光性ハロゲン化銀を複数種用いることで階調を調節することができる。これらに関する技術としては特開昭57-119341号公報、同53-106125号公報、同47-3929号公報、同48-55730号公報、同46-5187号公報、同50-73627号公報、同57-150841号公報等が挙げられる。感度差としてはそれぞれの乳剤で0.210gE以上の差を持たせることが好ましい。

【0121】本発明に用いられる感光性ハロゲン化銀の添加量は、画像記録材料1 $m^2$ 当たりの塗布銀量で示して、0.03～0.6g/ $m^2$ であることが好ましく、0.05～0.4g/ $m^2$ であることがさらに好ましく、0.1～0.4g/ $m^2$ であることが最も好ましく、有機銀塩1モルに対しては、感光性ハロゲン化銀0.01モル～0.5モルが好ましく、0.02モル～0.3モルがより好ましく、0.03モル～0.25モルが特に好ましい。別々に調製した感光性ハロゲン化銀

と有機銀塩の混合方法及び混合条件については、それぞれ調製終了したハロゲン化銀粒子と有機銀塩を高速攪拌機やボールミル、サンドミル、コロイドミル、振動ミル、ホモジナイザー等で混合する方法や、あるいは有機銀塩の調製中のいずれかのタイミングで調製終了した感光性ハロゲン化銀を混合して有機銀塩を調製する方法等があるが、本発明の効果が十分に現れる限りにおいては特に制限はない。

【0122】本発明に用いられる感光性ハロゲン化銀の画像形成層塗布液中への好ましい添加時期は、塗布する180分前から直前、好ましくは60分前から10秒前であるが、混合方法及び混合条件については本発明の効果が十分に現れる限りにおいては特に制限はない。具体的な混合方法としては添加流量とコーターへの送液量から計算した平均滞留時間を所望の時間となるようにしたタンクでの混合する方法やN. Harnby, M. F. Edwards, A. W. Nienow著、高橋幸司訳“液体混合技術”（日刊工業新聞社刊、1989年）の第8章等に記載されているスタチックミキサー等を使用する方法がある。

【0123】＜支持体＞本発明に用いられる支持体は二軸延伸時にフィルム中に残存する内部歪みを緩和させ、熱現像処理中に発生する熱収縮歪みをなくすために、130～185℃の温度範囲で熱処理を施したポリエステル、特にポリエチレンテレフタレートが好ましく用いられる。医療用の熱現像画像記録材料の場合、透明支持体は青色染料（例えば、特開平8-240877号公報実施例記載の染料-1）で着色されていてもよいし、無着色でもよい。支持体には、特開平11-84574号公報の水溶性ポリエステル、同10-186565号公報のスチレンブタジエン共重合体、特願平11-106881号明細書の段落番号0063～0080に記載される塩化ビニリデン共重合体等の下塗り技術を適用することが好ましい。また、帯電防止層若しくは下塗りについて特開昭56-143430号公報、同56-143431号公報、同58-62646号公報、同56-120519号公報、特開平11-84573号公報の段落番号0040～0051、米国特許第5,575,957号明細書、特開平11-223898号公報の段落番号0078～0084に記載の技術を適用することができる。

【0124】本発明の熱現像画像記録材料は、モノシート型（受像材料のような他のシートを使用せずに、熱現像画像記録材料上に画像を形成できる型）であることが好ましい。

【0125】＜その他＞本発明の熱現像画像記録材料の有機銀塩含有層には、必要に応じてゼラチン、ポリビニルアルコール、メチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース等の親水性ポリマーを添加してもよい。これらの親水性ポリマーの添加量は有機銀塩含有層の全バイ

ンダーの30質量%以下、より好ましくは20質量%以下が好ましい。

【0126】本発明の熱現像画像記録材料において、有機銀塩含有層塗布液の溶媒（ここでは簡単のため、溶媒と分散媒をあわせて溶媒と表す）は、水を30質量%以上含む水系溶媒である。水以外の成分としてはメチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ジメチルホルムアミド、酢酸エチル等任意の水混和性有機溶媒を用いてよい。塗布液の溶媒の水含有率は50質量%以上、より好ましくは70質量%以上が好ましい。好ましい溶媒組成の例を挙げると、水の他、水/メチルアルコール=90/10、水/メチルアルコール=70/30、水/メチルアルコール/ジメチルホルムアミド=80/15/5、水/メチルアルコール/エチルセロソルブ=85/10/5、水/メチルアルコール/イソプロピルアルコール=85/10/5等がある（数値は質量%）。

【0127】本発明の熱現像画像記録材料には、カブリ防止剤、安定剤及び安定剤前駆体を含有させることができる。カブリ防止剤、安定剤及び安定剤前駆体としては、特開平10-62899号公報の段落番号0070、欧州特許公開EP0803764A1号公報の第20ページ第57行～第21ページ第7行に記載の特許のものが挙げられる。カブリ防止剤としては有機ハロゲン化合物が好適に用いることができ、これらについては、特開平11-65021号公報の段落番号0111～0112に記載の特許に開示されているものが挙げられる。特に特開平10-339934号公報の一般式(II)で表される有機ポリハロゲン化合物（具体的にはトリプロモメチルナフチルスルホン、トリプロモメチルフェニルスルホン、トリプロモメチル（4-（2, 4, 6-トリメチルフェニルスルホニル）フェニル）スルホン等）が好ましい。

【0128】カブリ防止剤を画像記録材料に含有せしめる方法としては、前記熱現像剤の含有方法に記載の方法が挙げられ、有機ポリハロゲン化合物についても固体微粒子分散物で添加することが好ましい。その他のカブリ防止剤としては、特開平11-65021号公報段落番号0113の水銀(II)塩、同号公報段落番号0114の安息香酸類、特願平11-87297号明細書の式(Z)で表されるサリチル酸誘導体、特願平11-23995号明細書の式(S)で表されるホルマリンスカベンジャー化合物が挙げられる。

【0129】本発明における熱現像画像記録材料には、カブリ防止を目的としてアゾリウム塩を含有させることができる。アゾリウム塩としては、特開昭59-193447号公報記載の一般式(XI)で表される化合物、特公昭55-12581号公報記載の化合物、特開昭60-153039号公報記載の一般式(II)で表される化合物が挙げられる。アゾリウム塩は画像記録材料の

いかなる部位に添加してもよいが、添加層としては感光性層を有する面の層に添加することが好ましく、有機銀塩含有層に添加することがさらに好ましい。アゾリウム塩の添加時期としては塗布液調製のいかなる工程で行っても良く、有機銀塩含有層に添加する場合は有機銀塩調製時から塗布液調製のいかなる工程でもよいが有機銀塩調製後から塗布直前が好ましい。アゾリウム塩の添加法としては粉末、溶液、微粒子分散物等いかなる方法で行ってもよい。また、増感色素、熱現像剤、色調剤等他の添加物と混合した溶液として添加してもよい。アゾリウム塩の添加量としてはいかなる量でもよいが、銀1モル当たり $1 \times 10^{-6}$ モル～2モルが好ましく、 $1 \times 10^{-3}$ モル～0.5モルがさらに好ましい。

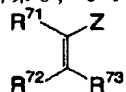
【0130】本発明における熱現像画像記録材料には、現像を抑制あるいは促進させ現像を制御するため、分光増感効率を向上させるため、現像前後の保存性を向上させるため等にメルカプト化合物、ジスルフィド化合物、チオン化合物を含有させることができる。これらメルカプト化合物、ジスルフィド化合物、チオン化合物としては、特開平10-62899号公報の段落番号0067～0069、特開平10-186572号公報の一般式(I)で表される化合物及びその具体例として段落番号0033～0052、欧州特許公開EP0803764A1号公報の第20ページ第36～56行に記載のものが挙げられる。中でもメルカプト置換複素芳香族化合物が好ましい。

【0131】本発明における熱現像画像記録材料には、色調剤を含有させることが好ましい。色調剤については、特開平10-62899号公報の段落番号0054～0055、欧州特許公開EP0803764A1号公報の第21ページ第23～48行に記載されており、特に、フタラジノン、フタラジノン誘導体もしくは金属塩、又は4-（1-ナフチル）フタラジノン、6-クロロフタラジノン、5, 7-ジメトキシフタラジノン及び2, 3-ジヒドロ-1, 4-フタラジンジオン等の誘導体；フタラジノンとフタル酸誘導体（例えば、フタル酸、4-メチルフタル酸、4-ニトロフタル酸及びテトラクロロ無水フタル酸等）との組合せ；フタラジン類（フタラジン、フタラジン誘導体もしくは金属塩、又は4-（1-ナフチル）フタラジン、6-イソプロピルフタラジン、6-tert-ブチルフタラジン、6-クロロフタラジン、5, 7-ジメトキシフタラジン及び2, 3-ジヒドロフタラジン等の誘導体）；フタラジン類とフタル酸誘導体（例えば、フタル酸、4-メチルフタル酸、4-ニトロフタル酸及びテトラクロロ無水フタル酸等）との組合せが好ましく、特にフタラジン類とフタル酸誘導体の組合せが好ましい。

【0132】本発明における熱現像画像記録材料には、可塑剤及び潤滑剤を含有させることができる。可塑剤及び潤滑剤については特開平11-65021号公報段落

番号 0117 に記載されているものが好適に用いることができる。

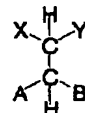
【0133】本発明における熱現像画像記録材料には、超硬調画像形成のために超硬調化剤を含有させることができる。超硬調化剤としては、特開平 11-65021 号公報段落番号 0118、特願平 11-91652 号公報記載の一般式 (I I I) ~ (V) の化合物 (具体的な化合物: 化 21 ~ 化 24) に記載されているものを用いることができる。また、米国特許第 5, 545, 515 号



一般式 (VII)



一般式 (VIII)



一般式 (IX)

【0135】以下に一般式 (V I I) で表される化合物について詳しく説明する。一般式 (V I I) において、 $R^{71}$ 、 $R^{72}$  及び  $R^{73}$  は、それぞれ独立に水素原子又は置換基を表す。 $R^{71}$ 、 $R^{72}$  及び  $R^{73}$  が置換基を表す時、置換基の例としては、例えばハロゲン原子 (フッ素原子、塩素原子、臭素原子、又はヨウ素原子)、アルキル基 (シクロアルキル基、活性メチン基等を含む)、アラ

ルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、ヘテロ環基 (N-置換の含窒素ヘテロ環基を含む)、4 級化された窒素原子を含むヘテロ環基 (例えばビリジニオ基)、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、カルボキシ基又はその塩、イミノ基、N 原子で置換したイミノ基、チオカルボニル基、スルホニルカルバモイル基、アシルカルバモイル基、スルファモイルカルバモイル基、カルバゾ

イル基、オキサリル基、オキサモイル基、シアノ基、チオカルバモイル基、ヒドロキシ基又はその塩、アルコキシ基 (エチレンオキシ基もしくはプロピレンオキシ基単位を繰り返し含む基を含む)、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アシルオキシ基、(アルコキシ又はアリールオキシ) カルボニルオキシ基、カルバモイルオキシ基、スルホニルオキシ基、アミノ基、(アルキル、アリール、又はヘテロ環) アミノ基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、ウレイド基、チオウレイド基、イミド基、(アルコキシ又はアリールオキシ) カルボニルア

ミノ基、スルファモイルアミノ基、セミカルバジド基、チオセミカルバジド基、ヒドラジノ基、4 級のアンモニオ基、オキサモイルアミノ基、(アルキル又はアリール) スルホニルウレイド基、アシルウレイド基、アシルスルファモイルアミノ基、ニトロ基、メルカプト基、(アルキル、アリール、又はヘテロ環) チオ基、アシルチオ基、(アルキル又はアリール) スルホニル基、(アルキル又はアリール) スルフィニル基、スルホ基又はその塩、スルファモイル基、アシルスルファモイル基、スルホニルスルファモイル基又はその塩、ホスホリル基、

明細書に記載のアクリロニトリル類、具体的には CN-1 ~ CN-13 等を用いることもできる。特に、超硬調化剤としては、下記の一般式 (V I I)、(V I I I) 及び (I X) でそれぞれ表される、置換アルケン誘導体、置換イソキサゾール誘導体、及びアセタール化合物からなる群より選ばれることが好ましい。

【0134】

【化 37】

リン酸アミド又はリン酸エステル構造を含む基、シリル基、スタニル基等が挙げられる。これらの置換基は、これら置換基でさらに置換されていてもよい。

【0136】 $R^{71}$ 、 $R^{72}$  及び  $R^{73}$  で表される置換基の中でも、総炭素数が 0 ~ 30 の基が好ましい。具体的には、後述の一般式 (V I I) の Z で表される電子求引性基と同義の基、アルキル基、ヒドロキシ基又はその塩、メルカプト基又はその塩、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基、ウレイド基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、置換又は無置換のアリール基等が好ましい。 $R^{71}$  は、好ましくは、水素原子、電子求引性基、アリール基、アルキルチオ基、アルコキシ基、アシルアミノ基、又はシリル基である。より好ましくは、電子求引性基又はアリール基である。

【0137】 $R^{71}$  が電子求引性基を表す時、 $R^{71}$  は好ましくは、総炭素数 0 ~ 30 の以下の基、即ち、シアノ基、ニトロ基、アシル基、ホルミル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、チオカルボニル基、イミノ基、N 原子で置換したイミノ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、トリフルオロメチル基、ホスホリル基、カルボキシ基又はその塩、又は飽和もしくは不飽和のヘテロ環基であり、さらに好ましくは、シアノ基、アシル基、ホルミル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、イミノ基、N 原子で置換したイミノ基、スルファモイル基、カルボキシ基又はその塩、又は飽和もしくは不飽和のヘテロ環基である。特に好ましくはシアノ基、ホルミル基、アシル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、又は飽和もしくは不飽和のヘテロ環基である。

【0138】 $R^{71}$  がアリール基を表す時、 $R^{71}$  は好ましくは、総炭素数 6 ~ 30 の置換又は無置換のフェニル基

であり、置換基としては、任意の置換基が挙げられるが、中でも電子吸引性の置換基が好ましい。一般式 (V I I) において、 $R^{72}$  及び  $R^{73}$  が置換基を表す時、 $R^{72}$  及び  $R^{73}$  は好ましくは、後述の一般式 (V I I) の Z で表される電子求引性基と同義の基、アルキル基、ヒドロキシ基 (又はその塩)、メルカプト基又はその塩、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アニリノ基、ヘテロ環アミノ基、アシルアミノ基、置換又は無置換のフェニル基等である。 $R^{72}$  及び  $R^{73}$  は、さらに好ましくは、どちらか一方が水素原子で、他方が置換基である。その置換基として、好ましくは、アルキル基、ヒドロキシ基又はその塩、メルカプト基又はその塩、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アニリノ基、ヘテロ環アミノ基、アシルアミノ基 (特にパーフルオロアルカンアミド基)、スルホンアミド基、置換もしくは無置換のフェニル基、又はヘテロ環基等であり、より好ましくはヒドロキシ基又はその塩、メルカプト基又はその塩、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、又はヘテロ環基であり、さらに好ましくはヒドロキシ基又はその塩、アルコキシ基、又はヘテロ環基である。

【0139】一般式 (V I I) において、Z は電子求引性基又はシリル基を表す。好ましくは、Z は電子求引性基である。Z で表される電子吸引性基は、ハメットの置換基定数  $\sigma_p$  が正の値を取りうる置換基であり、具体的には、シアノ基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、イミノ基、N 原子で置換したイミノ基、チオカルボニル基、スルファモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、ニトロ基、ハロゲン原子、パーフルオロアルキル基、パーフルオロアルカンアミド基、スルホンアミド基、アシル基、ホルミル基、ホスホリル基、カルボキシ基又はその塩、スルホ基又はその塩、ヘテロ環基、アルケニル基、アルキニル基、アシルオキシ基、アシルチオ基、スルホニルオキシ基、又はこれら電子求引性基で置換されたアリール基等が挙げられる。ヘテロ環基は、飽和又は不飽和のヘテロ環基であり、例えばピリジル基、キノリル基、キノキサリニル基、ピラジニル基、ベンゾトリアゾリル基、イミダゾリル基、ベンツイミダゾリル基、ヒダントイン-1-イル基、スクシンイミド基、フタルイミド基等が挙げられる。

【0140】Z で表される電子求引性基は、さらに置換基を有していてもよく、その置換基としては、一般式 (V I I) の  $R^{71}$ 、 $R^{72}$ 、 $R^{73}$  が表す置換基が挙げられる。Z が電子求引性基を表す時、Z は好ましくは、総炭素数 0 ~ 30 の以下の基、即ち、シアノ基、アルコキシ

カルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、チオカルボニル基、イミノ基、N 原子で置換したイミノ基、スルファモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、ニトロ基、パーフルオロアルキル基、アシル基、ホルミル基、ホスホリル基、アシルオキシ基、アシルチオ基、又は任意の電子求引性基で置換されたフェニル基等であり、より好ましくは、シアノ基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、イミノ基、スルファモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アシル基、ホルミル基、ホスホリル基、トリフルオロメチル基、又は任意の電子求引性基で置換されたフェニル基等であり、さらに好ましくはシアノ基、ホルミル基、アシル基、アルコキシカルボニル基、イミノ基又はカルバモイル基である。Z がシリル基を表すとき、Z は好ましくは、トリメチルシリル基、t-ブチルジメチルシリル基、フェニルジメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリイソプロピルシリル基、トリメチルシリルジメチルシリル基等である。一般式 (V I I) において、 $R^{71}$  と Z、 $R^{72}$  と  $R^{73}$ 、 $R^{71}$  と  $R^{72}$ 、及び  $R^{73}$  と Z は、それぞれ互いに結合して環状構造を形成してもよい。中でも、 $R^{71}$  と Z、あるいはまた  $R^{72}$  と  $R^{73}$  が環状構造を形成することが好ましい。形成される環状構造は、非芳香族の炭素環もしくは非芳香族のヘテロ環である。好ましくは、環状構造は、5 員 ~ 7 員環で、置換基を含めた総炭素数が 1 ~ 40、より好ましくは 3 ~ 30 である。

【0141】一般式 (V I I) で表される化合物の中で好ましいものは、Z がシアノ基、ホルミル基、アシル基、アルコキシカルボニル基、イミノ基、又はカルバモイル基を表し、 $R^{71}$  が電子求引性基又はアリール基を表し、 $R^{72}$  及び  $R^{73}$  はどちらか一方が水素原子で、他方がヒドロキシ基又はその塩、メルカプト基又はその塩、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、又はヘテロ環基を表す化合物である。一般式 (V I I) で表される化合物の中でさらに好ましいものは、Z と  $R^{71}$  とが非芳香族の 5 員 ~ 7 員の環状構造を形成し、 $R^{72}$  及び  $R^{73}$  はどちらか一方が水素原子で、他方がヒドロキシ基又はその塩、メルカプト基又はその塩、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、又はヘテロ環基を表す化合物である。この時、 $R^{71}$  と共に非芳香族の環状構造を形成する Z としては、アシル基、カルバモイル基、オキシカルボニル基、チオカルボニル基、スルホニル基等が好ましく、また  $R^{71}$  としては、アシル基、カルバモイル基、オキシカルボニル基、チオカルボニル基、スルホニル基、イミノ基、N 原子で置換したイミノ基、アシルアミノ基、カルボニルチオ基等が好ましい。

【0142】次に一般式 (V I I I) で表される化合物



について説明する。一般式 (V I I I) において、 $R^{81}$  で表される置換基は、一般式 (V I I) の  $R^{71} \sim R^{73}$  の置換基と同様である。好ましくは、 $R^{81}$  は電子求引性基又はアリール基である。 $R^{81}$  が電子求引性基を表す時、 $R^{81}$  は好ましくは、総炭素数 0 ~ 30 の以下の基、即ち、シアノ基、ニトロ基、アシル基、ホルミル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、トリフルオロメチル基、ホスホリル基、イミノ基、又は飽和もしくは不飽和のヘテロ環基であり、より好ましくは、シアノ基、アシル基、ホルミル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、ヘテロ環基であり、さらに好ましくは、シアノ基、ホルミル基、アシル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、又はヘテロ環基である。 $R^{81}$  がアリール基を表す時、 $R^{81}$  は好ましくは、総炭素数 0 ~ 30 の置換もしくは無置換のフェニル基であり、置換基としては、一般式 (V I I) の  $R^{71}$ 、 $R^{72}$  及び  $R^{73}$  が表す置換基が挙げられる。 $R^{81}$  は、特に好ましくはシ

【0143】次に一般式 (I X) で表される化合物について説明する。一般式 (I X) において、X 及び Y は、それぞれ独立に水素原子又は置換基を表す。あるいは、X と Y は、互いに結合して環状構造を形成してもよい。X、Y で表される置換基としては、一般式 (V I I) の  $R^{71}$ 、 $R^{72}$  及び  $R^{73}$  が表す置換基が挙げられる。具体的には、アルキル基 (パーフルオロアルキル基、トリクロロメチル基等を含む)、アリール基、ヘテロ環基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、アルケニル基、アルキニル基、アシル基、ホルミル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、イミノ基、N 原子で置換したイミノ基、カルバモイル基、チオカルボニル基、アシルオキシ基、アシルチオ基、アシルアミノ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、スルファモイル基、ホスホリル基、カルボキシル基又はその塩、スルホ基又はその塩、ヒドロキシル基又はその塩、メルカプト基又はその塩、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アニリノ基、ヘテロ環アミノ基、シリル基等が挙げられる。これらの基はさらに置換基を有していてもよい。あるいは、X と Y は、互いに結合して環状構造を形成してもよく、形成される環状構造は、非芳香族の炭素環でも、非芳香族のヘテロ環であってもよい。

【0144】X、Y で表される置換基は、好ましくは総炭素数が 1 ~ 40 であり、より好ましくは総炭素数が 1

~ 30 である。具体的には、シアノ基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、イミノ基、N 原子で置換したイミノ基、チオカルボニル基、スルファモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、ニトロ基、パーフルオロアルキル基、アシル基、ホルミル基、ホスホリル基、アシルアミノ基、アシルオキシ基、アシルチオ基、ヘテロ環基、アルキルチオ基、アルコキシ基、又はアリール基等が挙げられる。X、Y は、より好ましくは、シアノ基、ニトロ基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、アシル基、ホルミル基、アシルチオ基、アシルアミノ基、チオカルボニル基、スルファモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、イミノ基、N 原子で置換したイミノ基、ホスホリル基、トリフルオロメチル基、ヘテロ環基、又は置換されたフェニル基等であり、特に好ましくは、シアノ基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アシル基、アシルチオ基、アシルアミノ基、チオカルボニル基、ホルミル基、イミノ基、N 原子で置換したイミノ基、ヘテロ環基、又は任意の電子求引性基で置換されたフェニル基等である。

【0145】X と Y が、互いに結合して非芳香族の炭素環又は非芳香族のヘテロ環を形成する場合もまた好ましい。形成される環状構造は、5 員 ~ 7 員環が好ましく、置換基を含めた総炭素数は 1 ~ 40、さらには 3 ~ 30 が好ましい。環状構造を形成する X 及び Y としては、アシル基、カルバモイル基、オキシカルボニル基、チオカルボニル基、スルホニル基、イミノ基、N 原子で置換したイミノ基、アシルアミノ基、カルボニルチオ基等が好ましい。一般式 (I X) において、A 及び B はそれぞれ独立に、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルキルアミノ基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アニリノ基、ヘテロ環オキシ基、ヘテロ環チオ基又はヘテロ環アミノ基を表す。あるいは、A と B は、互いに結合して環状構造を形成してもよい。A、B で表される基は、好ましくは総炭素数が 1 ~ 40 であり、より好ましくは総炭素数が 1 ~ 30 であり、さらに置換基を有していてもよい。A、B は、より好ましくは、互いに結合して環状構造を形成する。形成される環状構造は、好ましくは 5 員 ~ 7 員環の非芳香族のヘテロ環であり、好ましくは総炭素数が 1 ~ 40 であり、さらに好ましくは 3 ~ 30 である。A、B が互いに結合した例 ( $-A-B-$ ) としては、 $-O-(CH_2)_2-O-$ 、 $-O-(CH_2)_3-O-$ 、 $-S-(CH_2)_2-S-$ 、 $-S-(CH_2)_3-S-$ 、 $-S-Ph-S-$ 、 $-N(CH_3)-(CH_2)_2-O-$ 、 $-N(CH_3)-(CH_2)_2-S-$ 、 $-O-(CH_2)_2-S-$ 、 $-O-(CH_2)_3-S-$ 、 $-N(CH_3)-Ph-O-$ 、 $-N(CH_3)-Ph-S-$ 、 $-N(Ph)-(CH_2)_2-S-$  等が挙げられる。

【0146】一般式 (V I I) ~ (I X) で表される化

合物は、感光性ハロゲン化銀に対して吸着する吸着性の基が組み込まれていてもよい。こうした吸着基としては、アルキルチオ基、アリールチオ基、チオ尿素基、チオアミド基、メルカプト複素環基、トリアゾール基等の米国特許第4,385,108号明細書、同4,459,347号明細書、特開昭59-195233号公報、同59-200231号公報、同59-201045号公報、同59-201046号公報、同59-201047号公報、同59-201048号公報、同59-201049号公報、特開昭61-170733号公報、同61-270744号公報、同62-948号公報、同63-234244号公報、同63-234245号公報、同63-234246号公報に記載された基が挙げられる。またこれら感光性ハロゲン化銀に対する吸着基は、プレカーサー化されていてもよい。その様なプレカーサーとしては、特開平2-285344号公報に記載された基が挙げられる。

【0147】一般式(VII)～(IX)で表される化合物は、その中にカプラー等の不動性写真用添加剤において常用されているバラスト基又はポリマーが組み込まれているものでもよい。特にバラスト基が組み込まれているものは本発明の好ましい例の1つである。バラスト基は8以上の炭素数を有する、写真性に対して比較的不活性な基であり、例えばアルキル基、アラルキル基、アルコキシ基、フェニル基、アルキルフェニル基、フェノキシ基、アルキルフェノキシ基等の中から選ぶことができる。またポリマーとしては、例えば特開平1-100530号公報に記載のものが挙げられる。

【0148】一般式(VII)～(IX)で表される化合物は、その中にカチオン性基(具体的には、4級のアンモニオ基を含む基、又は4級化された窒素原子を含む

含窒素ヘテロ環基等)、エチレンオキシ基もしくはプロピレンオキシ基の繰り返し単位を含む基、(アルキル、アリール、又はヘテロ環)チオ基、又は塩基により解離しうる解離性基(カルボキシ基、スルホ基、アシルスルファモイル基、カルバモイルスルファモイル基等)が含まれていてもよい。特にエチレンオキシ基もしくはプロピレンオキシ基の繰り返し単位を含む基、又は(アルキル、アリール、又はヘテロ環)チオ基が含まれているものは、本発明の好ましい例の1つである。これらの基の具体例としては、例えば特開平7-234471号公報、同5-333466号公報、同6-19032号公報、同6-19031号公報、同5-45761号公報、米国特許4994365号明細書、同4988604号明細書、特開平3-259240号公報、同7-5610号公報、同7-244348号公報、独国特許4006032号明細書等に記載の化合物が挙げられる。

【0149】一般式(VII)～(IX)で表される化合物は、公知の方法により容易に合成することができる。例えば、米国特許第5545515号明細書、同5635339号明細書、同5654130号明細書、国際公開WO97/34196号公報、特願平9-354107号明細書、同9-309813号明細書、同9-272002号明細書に記載の方法を参考に合成することができる。

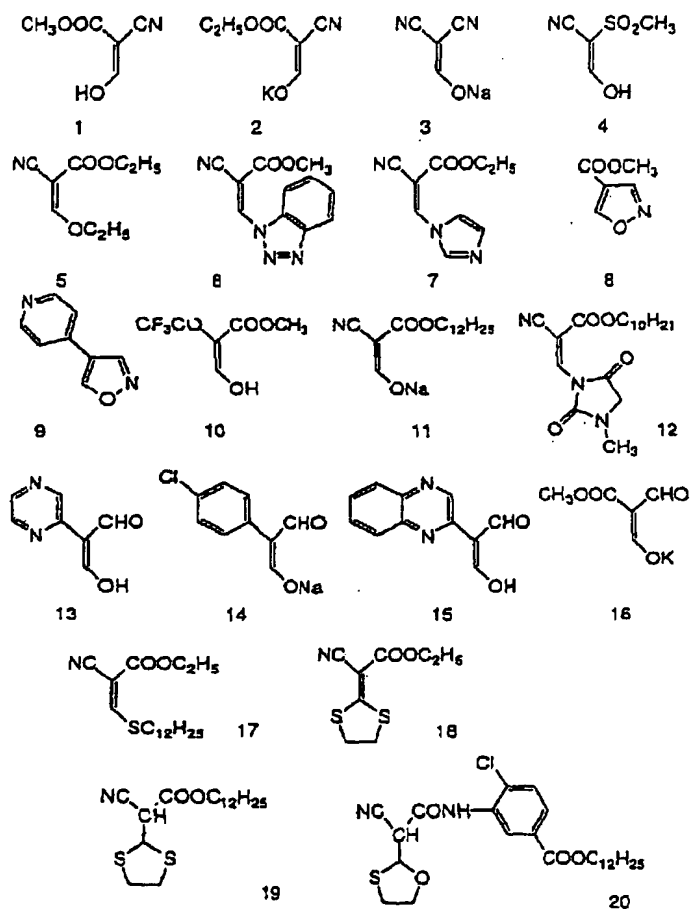
【0150】以下、超硬調化剤として用いられる一般式(VII)～(IX)で表される化合物の具体例(例示化合物1～72)を示す。ただし、本発明はこれら具体例に限定されるものではない。

【0151】

【化38】

97

98



【0152】

【化39】

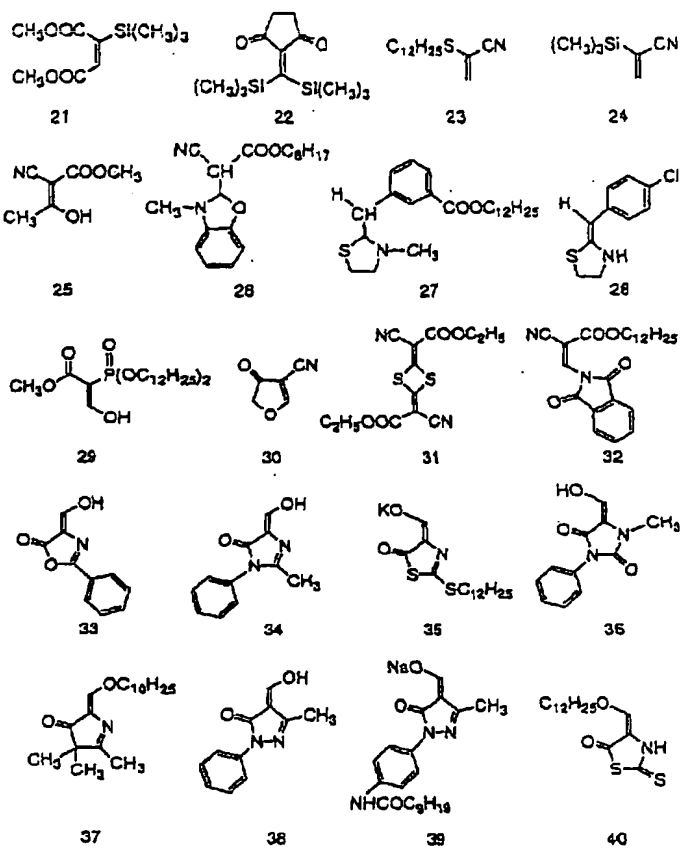
30

40

50

99

100



【0153】

【化40】

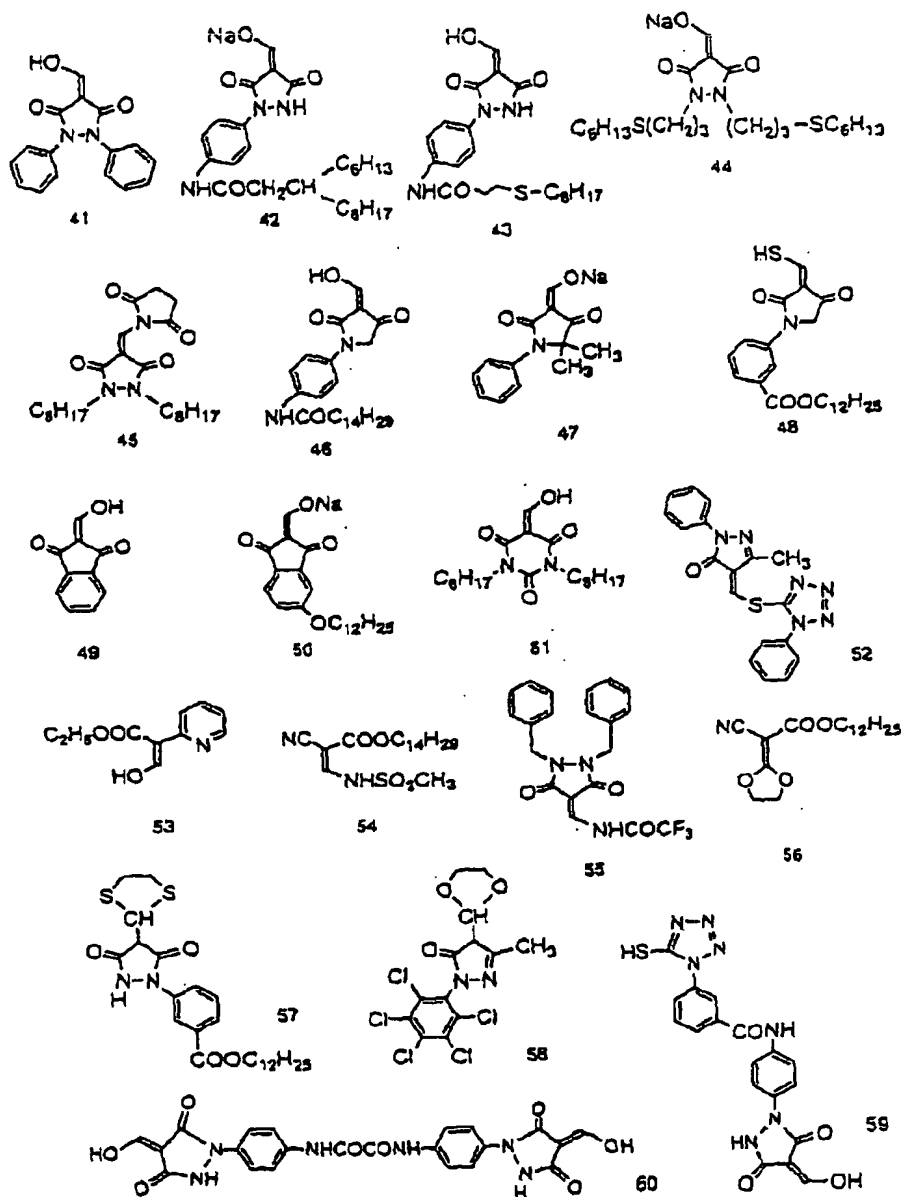
30

40

50

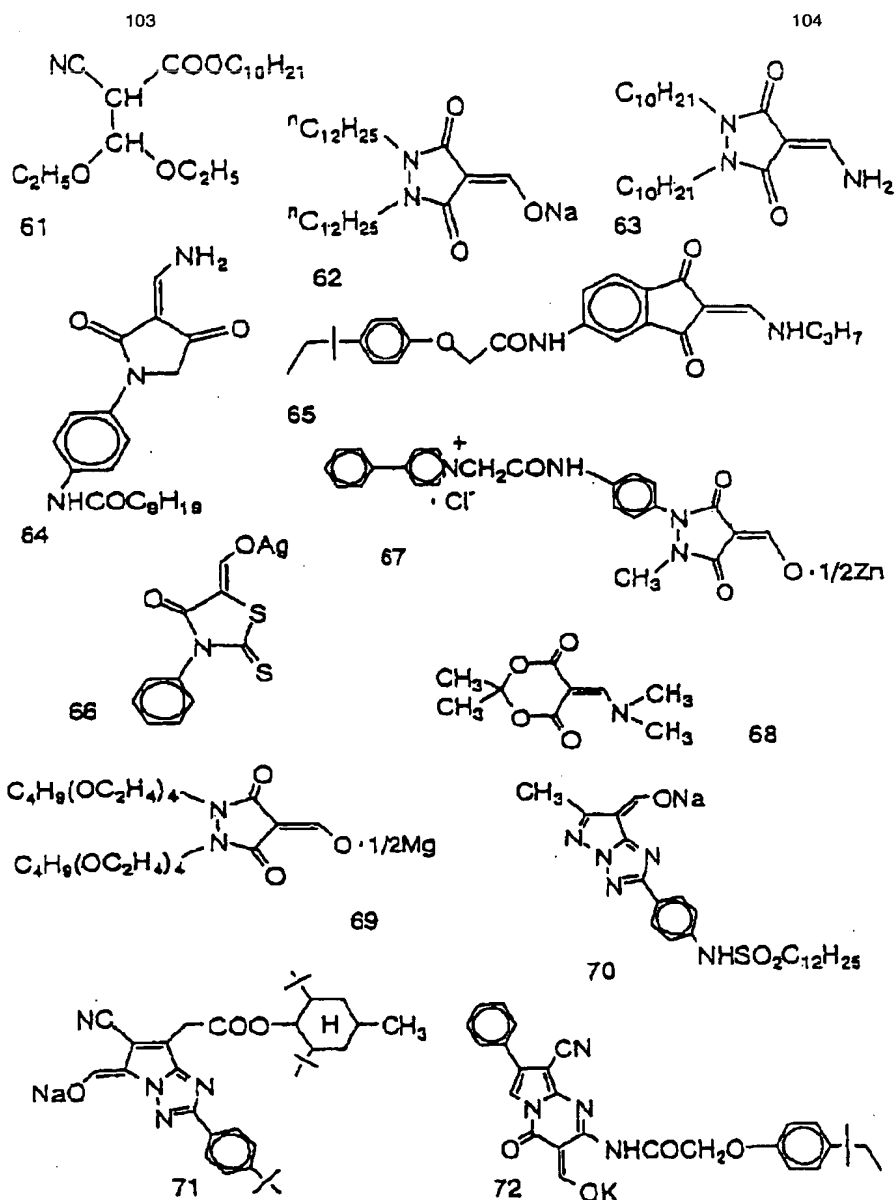
101

102



【0154】

【化41】



【0155】一般式(VII)～(IX)で表される化合物の使用量は、銀1モルに対し、好ましくは $1 \times 10^{-6}$ ～1モルであり、より好ましくは $1 \times 10^{-5}$ ～ $5 \times 10^{-1}$ モルであり、さらに好ましくは $2 \times 10^{-5}$ ～ $2 \times 10^{-1}$ モルである。

【0156】一般式(VII)～(IX)で表される化合物は、水又は適当な有機溶媒、例えばアルコール類(メタノール、エタノール、プロパノール、フッ化アルコール等)、ケトン類(アセトン、メチルエチルケトン等)、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、メチルセルソルブ等に溶解して用いることができる。また、公知の乳化分散法によって、ジブチルフタレート、トリクレジルフォスフェート、グリセリルトリアセテート又はジエチルフタレート等のオイル、酢酸エチルやシクロヘキサノン等の補助溶媒を用いて溶解し、機械的に乳化分散物を作製して用いることができる。あるいは固

体分散法として知られている方法によって、一般式(VII)～(IX)で表される化合物の粉末を水等の適当な溶媒中にボールミル、コロイドミル、あるいは超音波によって分散して用いることができる。一般式(VII)～(IX)で表される化合物は、支持体に対して画像形成層側の層、即ち画像形成層あるいはこの層側の他のどの層に添加してもよいが、画像形成層あるいはそれに隣接する層に添加することが好ましい。

【0157】一般式(VII)～(IX)で表される化合物は、1種のみ用いても、2種以上を併用してもよい。また上記のもの他に、米国特許第5545515号明細書、同5635339号明細書、同5654130号明細書、国際公開WO97/34196号公報、米国特許第5686228号明細書、特開平11-119372号公報、特願平9-228881号明細書、同9-273935号明細書、同9-354107号明細

書、同9-309813号明細書、同9-296174号明細書、同9-282564号明細書、特開平11-95365号公報、同11-95366号公報、及び特願平9-332388号明細書に記載された化合物を併用して用いてもよい。

【0158】一般式(VII)~(IX)で表される化合物は、特開平10-339932号公報、同10-161270号公報等に記載のヒドラジン誘導体を組み合わせて用いることもできる。さらには下記のヒドラジン誘導体を組み合わせて用いることもできる。即ち、特公平6-77138号公報に記載の(化1)で表される化合物で、具体的には同公報3、4頁に記載の化合物。特公平6-93082号公報に記載の一般式(I)で表される化合物で、具体的には同公報8~18頁に記載の1~38の化合物。特開平6-230497号公報に記載の一般式(4)~(6)で表される化合物で、具体的には同公報25、26頁に記載の化合物4-1~4-10、28~36頁に記載の化合物5-1~5-42、及び39、40頁に記載の化合物6-1~6-7。特開平6-289520号公報に記載の一般式(1)、(2)で表される化合物で、具体的には同公報5~7頁に記載の化合物1-1)~1-17)及び2-1)。特開平6-313936号公報に記載の(化2)、(化3)で表される化合物で、具体的には同公報6~19頁に記載の化合物。特開平6-313951号公報に記載の(化1)で表される化合物で、具体的には同公報3~5頁に記載の化合物。特開平7-5610号公報に記載の一般式(I)で表される化合物で、具体的には同公報5~10頁に記載の化合物I-1~I-38。特開平7-77783号公報に記載の一般式(II)で表される化合物で、具体的には同公報10~27頁に記載の化合物II-1~II-102。特開平7-104426号公報に記載の一般式(H)、(Ha)で表される化合物で、具体的には同公報8~15頁に記載の化合物H-1~H-44。欧州特許公開第713131A1号公報に記載の、ヒドラジン基の近傍にアニオン性基又はヒドラジンの水素原子と分子内水素結合を形成するノニオン性基を有することを特徴とする化合物で、特に一般式(A)~(F)で表される化合物で、具体的には同公報に記載の化合物N-1~N-30。欧州特許公開第713131A1号公報に記載の一般式(1)で表される化合物で、具体的には同公報に記載の化合物D-1~D-55。1991年3月22日発行の「公知技術(1~207頁)」(アズテック社刊)の25~34頁に記載の種々のヒドラジン誘導体。特開昭62-86354号公報(6頁~7頁)の化合物D-2及びD-39。

【0159】ヒドラジン誘導体の使用量は、銀1モルに対し、好ましくは $1 \times 10^{-6}$ ~1モルであり、より好ましくは $1 \times 10^{-5}$ ~ $5 \times 10^{-1}$ モルであり、さらに好ましくは $2 \times 10^{-5}$ ~ $2 \times 10^{-1}$ モルである。ヒドラジン

誘導体は、上述の一般式(VII)~(IX)で表される化合物と同様の方法で分散し用いることができる。ヒドラジン誘導体は、支持体に対して画像形成層側の層、即ち画像形成層あるいはこの層側の他のどの層に添加してもよいが、画像形成層あるいはそれに隣接する層に添加することが好ましい。

【0160】本発明の熱現像画像記録材料には、超硬調画像形成のために、上述した超硬調化剤とともに硬調化促進剤を併用することができる。例えば、特開平11-65021号公報段落番号0102に記載されているもの、米国特許第5,545,505号明細書に記載のアミン化合物、具体的にはAM-1~AM-5、同5,545,507号明細書に記載のヒドロキサム酸類、具体的にはHA-1~HA-11、同5,558,983号明細書に記載のヒドラジン化合物、具体的にはCA-1~CA-6、特開平9-297368号公報に記載のオニウム塩類、具体的にはA-1~A-42、B-1~B-27、C-1~C-14等を用いることができる。

【0161】なお、上述した超硬調化剤、及びこれらの硬調化促進剤の合成方法、添加方法、添加量等は、それぞれの前記引用特許に記載されているように行うことができる。

【0162】本発明の熱現像画像記録材料において、蟻酸や蟻酸塩を強いかぶらせ物質として用いるには、感光性ハロゲン化銀を含有する画像形成層を有する側に銀1モル当たり5ミリモル以下、さらには1ミリモル以下で含有することが好ましい。

【0163】本発明の熱現像画像記録材料において、造核剤を用いる場合には、五酸化二リンが水和してできる酸又はその塩を併用して用いることが好ましい。五酸化二リンが水和してできる酸又はその塩としては、メタリン酸(塩)、ピロリン酸(塩)、オルトリン酸(塩)、三リン酸(塩)、四リン酸(塩)、ヘキサメタリン酸(塩)等を挙げることができる。特に好ましく用いられる五酸化二リンが水和してできる酸又はその塩としては、オルトリン酸(塩)、ヘキサメタリン酸(塩)を挙げることができる。具体的な塩としては、オルトリン酸ナトリウム、オルトリン酸二水素ナトリウム、ヘキサメタリン酸ナトリウム、ヘキサメタリン酸アンモニウム等がある。五酸化二リンが水和してできる酸又はその塩の使用量(画像記録材料1m<sup>2</sup>あたりの塗布量)は感度やカブリ等の性能に合わせて所望の量でよいが、0.1~500mg/m<sup>2</sup>が好ましく、0.5~100mg/m<sup>2</sup>がより好ましい。

【0164】本発明の熱現像画像記録材料は、画像形成層の付着防止等の目的で表面保護層を設けることができる。表面保護層については、特開平11-65021号公報段落番号0119~0120に記載されている。表面保護層のバインダーとしてはゼラチンが好ましいがポ

リビニールアルコール（PVA）を用いることも好ましい。PVAとしては、完全けん化物のPVA-105〔ポリビニールアルコール（PVA）含有率94.0質量%以上、けん化度98.5±0.5モル%、酢酸ナトリウム含有率1.5質量%以下、揮発分5.0質量%以下、粘度（4質量%、20℃）5.6±0.4CPS〕、部分けん化物のPVA-205〔PVA含有率94.0質量%、けん化度88.0±1.5モル%、酢酸ナトリウム含有率1.0質量%、揮発分5.0質量%、粘度（4質量%、20℃）5.0±0.4CPS〕、変性ポリビニールアルコールのMP-102、MP-202、MP-203、R-1130、R-2105（以上、クラレ（株）製の商品名）等が挙げられる。表面保護層（1層当たり）のポリビニールアルコール塗布量（支持体1m<sup>2</sup>当たり）としては0.3～4.0g/m<sup>2</sup>が好ましく、0.3～2.0g/m<sup>2</sup>がより好ましい。

【0165】本発明の熱現像画像記録材料は、特に寸法変化が問題となる印刷用途に用いる場合には、表面保護層やバック層にもポリマーラテックスを用いることが好ましい。このようなポリマーラテックスについては、上記特定のポリマーラテックスの他に、「合成樹脂エマルジョン（奥田平、稲垣寛編集、高分子刊行会発行（1978））」、「合成ラテックスの応用（杉村孝明、片岡靖男、鈴木聡一、笠原啓司編集、高分子刊行会発行（1993））」、「合成ラテックスの科学（室井宗一著、高分子刊行会発行（1979））」等にも記載され、具体的にはメチルメタクリレート（33.5質量%）／エチルアクリレート（50質量%）／メタクリル酸（16.5質量%）コポリマーのラテックス、メチルメタクリレート（47.5質量%）／ブタジエン（47.5質量%）／イタコン酸（5質量%）コポリマーのラテックス、エチルアクリレート／メタクリル酸のコポリマーのラテックス、メチルメタクリレート（58.9質量%）／2-エチルヘキシルアクリレート（25.4質量%）／エチレン（8.6質量%）／2-ヒドロキシエチルメタクリレート（5.1質量%）／アクリル酸（2.0質量%）コポリマーのラテックス等が挙げられる。さらに、保護層用のバインダーとして、特願平11-6872号明細書のポリマーラテックスの組み合わせ、特願平11-143058号明細書の段落番号0021～0025に記載の技術、特願平11-6872号明細書の段落番号0027～0028に記載の技術、特願平10-199626号明細書の段落番号0023～0041に記載の技術を適用してもよい。

【0166】本発明の熱現像画像記録材料において、画像形成層塗布液の調製温度は30℃～65℃がよく、さらに好ましい温度は35℃～60℃、より好ましい温度は35℃～55℃である。また、ポリマーラテックス添加直後の画像形成層塗布液の温度が30℃～65℃で維持されることが好ましい。また、ポリマーラテックス添

加前に熱現像剤と有機銀塩が混合されていることが好ましい。

【0167】本発明の熱現像画像記録材料において、有機銀塩含有流体又は画像形成層塗布液は、いわゆるチキソトロピー流体であることが好ましい。チキソトロピー性とは剪断速度の増加に伴い、粘度が低下する性質を言う。粘度測定にはいかなる装置を使用してもよいが、レオメトリックスファーマーイースト株式会社製RFSフルードスペクトロメーターが好ましく用いられ25℃で測定される。有機銀塩含有流体もしくは画像形成層塗布液の剪断速度0.1S<sup>-1</sup>における粘度は400～1000, 000mPa・sが好ましく、さらに好ましくは500～200, 000mPa・sである。また、剪断速度1000S<sup>-1</sup>においては1～200mPa・sが好ましく、さらに好ましくは5～80mPa・sである。

【0168】ここで、チキソトロピー性を発現する系は各種知られており高分子刊行会編「講座・レオロジー」、室井、森野共著「高分子ラテックス」（高分子刊行会発行）等に記載されている。流体がチキソトロピー性を発現させるには固体微粒子を多く含有することが必要である。また、チキソトロピー性を強くするには増粘線形高分子を含有させること、含有する固体微粒子の異方形でアスペクト比が大ききること、アルカリ増粘、界面活性剤の使用等が有効である。

【0169】本発明の熱現像画像記録材料において、画像形成層（感光性層）は、支持体上に一又はそれ以上の層で構成される。一層の構成は有機銀塩、ハロゲン化銀、現像剤及びバインダーを含有してなり、必要に応じて色調剤、被覆助剤及び他の補助剤等の所望による追加の材料を含む。二層の構成は、第1乳剤層（通常は支持体に隣接した層）中に有機銀塩及びハロゲン化銀を含み、第2層又は両層中にいくつかの他の成分を含む。しかし、全ての成分を含む単一乳剤層及び保護トップコートを含んでなる二層の構成も考えられる。多色感光性熱現像写真材料の構成は、各色についてこれらの二層の組合せを含んでよく、また、米国特許第4, 708, 928号明細書に記載されているように単一層内に全ての成分を含んでいてもよい。多染料多色感光性熱現像写真材料の場合、各乳剤層は、一般に、米国特許第4, 460, 681号明細書に記載されているように、各感光性層の間に官能性もしくは非官能性のバリアー層を使用することにより、互いに区別されて保持される。なお、上述した特定のポリマーラテックスは、上記いずれの層においても用いることができるが、有機銀塩及びハロゲン化銀を含む層（画像形成層）に含まれることが好ましい。

【0170】本発明の熱現像画像記録材料においては、感光性層に色調改良、レーザー露光時の干渉縞発生防止、イラジエーション防止の観点から各種染料や顔料を含有させることができる。これらについては国際公開WO 9



8/36322号公報に詳細に記載されている。感光性層に用いる好ましい染料及び顔料としてはアントラキノン染料、アゾメチン染料、インドアニリン染料、アゾ染料、アントラキノン系のインダントロン顔料(C. I.

Pigment Blue 60等)、フタロシアニン顔料(C. I. Pigment Blue 15等の銅フタロシアニン、C. I. Pigment Blue 16等の無金属フタロシアニン等)、染付けレーキ顔料系のトリアリアルカルボニル顔料、インジゴ、無機顔料(群青、コバルトブルー等)が挙げられる。これらの染料や顔料の添加法としては、溶液、乳化物、固体微粒子分散物、高分子媒染剤に媒染された状態等いかなる方法でもよい。これらの化合物の使用量は目的の吸収量によって決められるが、一般的に画像記録材料1m<sup>2</sup>当たり1μg~1gの範囲で用いることが好ましい。

【0171】本発明の熱現像画像記録材料においては、アンチハレーション層を感光性層に対して光源から遠い側に設けることができる。アンチハレーション層については特開平11-65021号公報段落番号0123~0124、同11-223898号公報に記載されている。

【0172】本発明の熱現像画像記録材料は、一般に、感光性層に加えて非感光性層を有する。非感光性層は、その配置から(1)感光性層の上(支持体よりも遠い側)に設けられる保護層、(2)複数の感光性層の間や感光性層と保護層の間に設けられる中間層、(3)感光性層と支持体との間に設けられる下塗り層、(4)感光性層の反対側に設けられるバック層に分類できる。フィルター層は、(1)又は(2)の層として画像記録材料に設けられる。アンチハレーション層は、(3)又は(4)の層として熱現像画像記録材料に設けられる。

【0173】非感光性層に消色染料と塩基プレカーサーとを添加して、非感光性層をフィルター層又はアンチハレーション層として機能させることが好ましい。消色染料と塩基プレカーサーとは、同一の非感光性層に添加することが好ましい。ただし、隣接する二つの非感光性層に別々に添加してもよい。また、二つの非感光性層の間にバリアー層を設けてもよい。

【0174】消色染料を非感光性層に添加する方法としては、溶液、乳化物、固体微粒子分散物あるいはポリマー含浸物を非感光性層の塗布液に添加する方法が採用できる。また、ポリマー媒染剤を用いて非感光性層に染料を添加してもよい。これらの添加方法は、通常の熱現像画像記録材料に染料を添加する方法と同様である。ポリマー含浸物に用いるラテックスについては、米国特許第4199363号明細書、西独特許公開25141274号公報、同2541230号公報、欧州特許公開EP029104号公報及び特公昭53-41091号公報に記載がある。また、ポリマーを溶解した溶液中に染料を添加する乳化方法については、国際公開WO88/0

0723号公報に記載がある。消色染料の添加量は、染料の用途により決定する。一般には、目的とする波長で測定したときの光学濃度(吸光度)が0.1を越える量で使用する。光学濃度は、0.2~2であることが好ましい。このような光学濃度を得るための染料の使用量は、一般に0.001~1g/m<sup>2</sup>程度であり、特に好ましくは、0.01~0.2g/m<sup>2</sup>程度である。なお、このような消色染料を消色すると、光学濃度を0.1以下に低下させることができる。二種類以上の消色染料を、熱消色型記録材料や熱現像画像記録材料において併用してもよい。同様に、二種類以上の塩基プレカーサーを併用してもよい。

【0175】本発明の熱現像画像記録材料は、支持体の一方の側に少なくとも1層の感光性ハロゲン化銀乳剤等の上記各化合物を含む感光性層を有し、他方の側にバック層を有する、いわゆる片面画像記録材料であることが好ましい。

【0176】本発明の熱現像画像記録材料には、搬送性改良のためにマット剤を添加することが好ましく、マット剤については、特開平11-65021号公報段落番号0126~0127に記載されている。マット剤は画像記録材料1m<sup>2</sup>当たりの塗布量で示した場合、好ましくは1~400mg/m<sup>2</sup>、より好ましくは5~300mg/m<sup>2</sup>である。また、乳剤面のマット度は星屑故障が生じなければいかようでもよいが、ベック平滑度が30秒~2000秒が好ましく、特に40秒~1500秒が好ましい。さらに、バック層のマット度としてはベック平滑度が10秒~1200秒が好ましく、20秒~800秒が好ましく、さらに好ましくは40秒~500秒である。マット剤は画像記録材料の最外面層もしくは最外面層として機能する層、あるいは外表面に近い層に含有されるのが好ましく、またいわゆる保護層として作用する層に含有されることが好ましい。バック層については特開平11-65021号公報段落番号0128~0130に記載されている。

【0177】本発明の熱現像画像記録材料においては、感光性層、保護層、バック層等各層には硬膜剤を用いてもよい。硬膜剤の例としてはT. H. James著“THE THEORY OF THE PHOTOGRAPHIC PROCESS FOURTH EDITION”(Macmillan Publishing Co., Inc. 刊、1977年刊)77頁から87頁に記載の各方法があり、同書78頁等記載の多価金属イオン、米国特許第4,281,060号明細書、特開平6-208193号公報等のポリイソシアネート類、米国特許第4,791,042号明細書等のエポキシ化合物類、特開昭62-89048号公報等のビニルスルホン系化合物類が好ましく用いられる。

【0178】硬膜剤は溶液として添加され、この溶液の保護層塗布液中への添加時期は、塗布する180分前か

ら直前、好ましくは60分前から10秒前であるが、混合方法及び混合条件については本発明の効果が十分に現れる限りにおいては特に制限はない。具体的な混合方法としては添加流量とコーターへの送液量から計算した平均滞留時間を所望の時間となるようにしたタンクでの混合する方法やN. Harnby, M. F. Edwards, A. W. Nienow著、高橋幸司訳“液体混合技術”(日刊工業新聞社刊、1989年)の第8章等に記載されているスタチックミキサー等を使用する方法がある。

【0179】本発明の熱現像画像記録材料に適用できる界面活性剤については、特開平11-65021号公報段落番号0132、溶剤については同号公報段落番号0133、支持体については同号公報段落番号0134、帯電防止又は導電層については同号公報段落番号0135、カラー画像を得る方法については同号公報段落番号0136に記載されている。

【0180】本発明の熱現像画像記録材料は、熱現像処理前の膜面pHが6.0以下であることが好ましく、さらに好ましくは5.5以下である。その下限には制限はないが、3程度である。膜面pHの調節はフタル酸誘導体等の有機酸や硫酸等の不揮発性の酸、アンモニア等の揮発性の塩基を用いることが、膜面pHを低減させるという観点から好ましい。特にアンモニアは揮発しやすく、塗布する工程や熱現像される前に除去できることから低膜面pHを達成する上で好ましい。なお、膜面pHの測定方法は、特願平11-87297号明細書の段落番号0123に記載されている。

【0181】本発明の熱現像画像記録材料には、さらに、酸化防止剤、安定化剤、可塑剤、紫外線吸収剤あるいは被覆助剤を添加してもよい。各種の添加剤は、感光性層あるいは非感光性層のいずれかに添加する。それらについて国際公開WO98/36322号公報、欧州特許公開EP803764A1号公報、特開平10-186567号公報、同10-18568号公報等を参考にすることができる。

【0182】本発明の熱現像画像記録材料における各層は、いかなる方法で塗布されてもよい。具体的には、エクストルージョンコーティング、スライドコーティング、カーテンコーティング、浸漬コーティング、ナイフコーティング、フローコーティング、又は米国特許第2,681,294号明細書に記載の種類のホッパーを用いる押出コーティングを含む種々のコーティング操作が用いられ、Stephen F. Kistler, Peter M. Schweizer著“LIQUID FILM COATING”(CHAPMAN & HALL社刊、1997年)399頁から536頁記載のエクストルージョンコーティング、又はスライドコーティング好ましく用いられ、特に好ましくはスライドコーティングが用いられる。スライドコーティングに

使用されるスライドコーターの形状の例は同書427頁のFigure 11b. 1にある。また、所望により同書399頁から536頁記載の方法、米国特許第2,761,791号明細書及び英国特許第837,095号明細書に記載の方法により2層又はそれ以上の層を同時に被覆することができる。

【0183】本発明の熱現像画像記録材料に用いることのできる技術としては、欧州特許公開EP803764A1号公報、欧州特許公開EP883022A1号公報、国際公開WO98/36322号公報、特開昭56-62648号公報、同58-62644号公報、特開平9-281637号公報、同9-297367号公報、同9-304869号公報、同9-311405号公報、同9-329865号公報、同10-10669号公報、同10-62899号公報、同10-69023号公報、同10-186568号公報、同10-90823号公報、同10-171063号公報、同10-186565号公報、同10-186567号公報、同10-186569号公報～同10-186572号公報、同10-197974号公報、同10-197982号公報、同10-197983号公報、同10-197985号公報～同10-197987号公報、同10-207001号公報、同10-207004号公報、同10-221807号公報、同10-282601号公報、同10-288823号公報、同10-288824号公報、同10-307365号公報、同10-312038号公報、同10-339934号公報、同11-7100号公報、同11-15105号公報、同11-24200号公報、同11-24201号公報、同11-30832号公報、同11-84574号公報、同11-65021号公報、同11-125880号公報、同11-129629号公報、同11-133536号公報～同11-133539号公報、同11-133542号公報、同11-133543号公報も挙げられる。

【0184】本発明の熱現像画像記録材料はいかなる方法で現像されてもよいが、通常イメージワイズに露光した熱現像画像記録材料を昇温して現像される。好ましい現像温度としては80～250℃であり、さらに好ましくは100～140℃である。現像時間としては1～180秒が好ましく、10～90秒がさらに好ましく、10～40秒が特に好ましい。

【0185】熱現像の方式としてはプレートヒーター方式が好ましい。プレートヒーター方式による熱現像方式とは特開平11-133572号公報に記載の方法が好ましく、潜像を形成した熱現像画像記録材料を熱現像部にて加熱手段に接触させることにより可視像を得る熱現像装置であって、前記加熱手段がプレートヒータからなり、かつ前記プレートヒータの一方の面に沿って複数個の押えローラが対向配設され、前記押えローラと前記プ

レートヒータとの間に前記熱現像画像記録材料を通過させて熱現像を行うことを特徴とする熱現像装置である。プレートヒータを2～6段に分けて先端部については1～10℃程度温度を下げるのが好ましい。このような方法は特開昭54-30032号公報にも記載されており、熱現像画像記録材料に含有している水分や有機溶媒を系外に除外させることができ、また、急激に熱現像画像記録材料が加熱されることでの熱現像画像記録材料の支持体形状の変化を押さえることもできる。

【0186】本発明の熱現像画像記録材料はいかなる方法で露光されてもよいが、露光光源としてレーザー光が好ましい。本発明によるレーザー光としては、ガスレーザー（Ar<sup>+</sup>、He-Ne）、YAGレーザー、色素レーザー、半導体レーザー等が好ましい。また、半導体レーザーと第2高調波発生素子等を用いることもできる。好ましくは赤～赤外発光のガス若しくは半導体レーザーである。

【0187】レーザー光はシングルモードレーザーが利用できるが、特開平11-65021号公報段落番号0140に記載の技術を用いることができる。レーザー出力としては、1mW以上のものが好ましく、10mW以上のものがより好ましく、40mW以上の高出力のものが更に好ましい。その際、複数のレーザーを合波してもよい。レーザー光の径としてはガウシアンビームの1/e<sup>2</sup>スポットサイズで30～200μm程度とすることができる。露光部及び熱現像部を備えたレーザーイメージャーとしては富士メディカルドライレーザーイメージャーFM-DPLを挙げることができる。FM-DPLに関しては、Fuji Medical Review

w No. 8, page 39～55に記載されており、それらの技術は本発明の熱現像画像記録材料のレーザーイメージャーとして適用することは言うまでもない。

【0188】本発明の熱現像画像記録材料は、銀画像による黒白画像を形成し、医療診断用の熱現像画像記録材料、工業写真用熱現像画像記録材料、印刷用熱現像画像記録材料、COM用の熱現像画像記録材料として使用されることが好ましい。これらの使用において、形成された黒白画像をもとにして、医療診断用では富士写真フィルム（株）製の複製用フィルムMI-Dupに複製画像を形成したり、印刷用では富士写真フィルム（株）製の返し用フィルムDO-175、PDO-100やオフセット印刷版に画像を形成するためのマスクとして使用できることは言うまでもない。また、DICOM規格に適應したネットワークシステムとして富士メディカルシステムが提案した「AD network」の中でのレーザーイメージャー用の熱現像画像記録材料としても適用することができる。

【0189】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。以下の実施例に示す材料、試薬、割合、操作等は、本発明の精神から逸脱しない限り適宜変更することができる。したがって、本発明の範囲は以下に示す具体例に制限されるものではない。

【0190】（実施例1）実施例1で用いた化合物の構造を以下に示す。

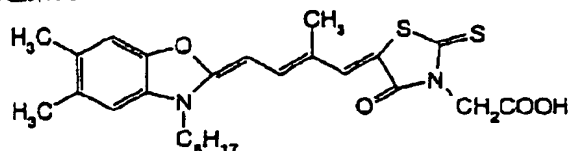
【0191】

【化42】

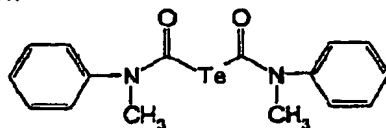
115

116

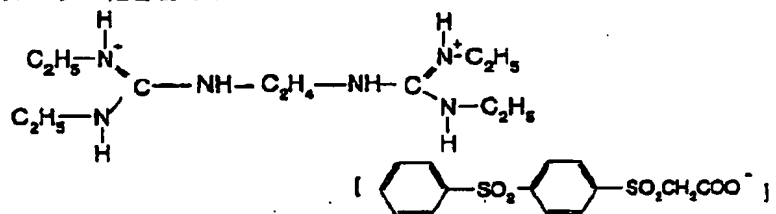
分光増感色素A



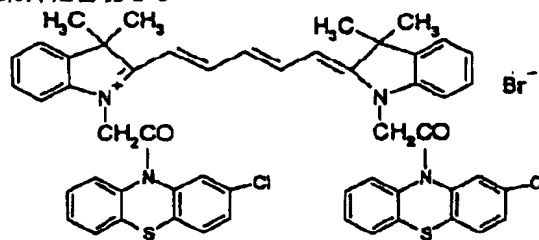
テルル増感剤B



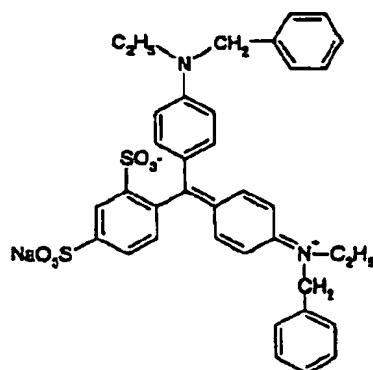
塩基プレカーサー化合物11



シアニン染料化合物13



青色染料化合物14



【0192】《PET支持体の作製》テレフタル酸とエチレングリコールを用い、常法に従い固有粘度IV=0.66（フェノール/テトラクロルエタン=6/4（質量比）中25℃で測定）のPETを得た。これをペレット化した後130℃で4時間乾燥し、300℃で溶融後T型ダイから押し出して急冷し、熱固定後の膜厚が175μmになるような厚みの未延伸フィルムを作製した。これを、周速の異なるロールを用い3.3倍に縦延伸、ついでテンターで4.5倍に横延伸を実施した。この時の温度はそれぞれ、110℃、130℃であった。この後、240℃で20秒間熱固定後これと同じ温度で

横方向に4%緩和した。この後テンターのチャック部をスリットした後、両端にナール加工を行い、4kg/cm<sup>2</sup>で巻き取り、厚み175μmのロールを得た。

【0193】《表面コロナ処理》ピラー社製ソリッドステートコロナ処理機6KVAモデルを用い、支持体の両面を室温下において20m/分で処理した。この時の電流、電圧の読み取り値から、支持体には0.375kV・A・分/m<sup>2</sup>の処理がなされていることがわかった。この時の処理周波数は9.6kHz、電極と誘電体ロールのギャップクリアランスは1.6mmであった。

【0194】

## 《下塗り支持体の作製》

## (1) 下塗り塗布液の作製

## 処方1 (感光層側下塗り層用)

- ・高松油脂 (株) 製ペスレジン A-515GB . . . . . 234 g  
(30質量%溶液)
- ・ポリエチレングリコールモノニルフェニルエーテル . . . . . 21.5 g  
(平均エチレンオキシド数=8.5) 10質量%溶液
- ・綜研化学 (株) 製MP-1000 . . . . . 0.91 g  
(ポリマー微粒子、平均粒径0.4  $\mu$ m)
- ・蒸留水 . . . . . 744 ml

【0195】

## 処方2 (バック面第1層用)

- ・ブタジエンスチレン共重合体ラテックス . . . . . 158 g  
(固形分40質量%、ブタジエン/スチレン質量比=32/68)
- ・2,4-ジクロロ-6-ヒドロキシ-S-トリアジンナトリウム塩8質量%水溶液 . . . . . 20 g
- ・ラウリルベンゼンスルホン酸ナトリウムの1質量%水溶液 . . . . . 10 ml
- ・蒸留水 . . . . . 854 ml

【0196】

## 処方3 (バック面側第2層用)

- ・SnO<sub>2</sub>/SbO . . . . . 84 g  
(9/1質量比、平均粒径0.038  $\mu$ m、17質量%分散物)
- ・ゼラチン (10%水溶液) . . . . . 89.2 g
- ・信越化学 (株) 製メトロースTC-5 (2%水溶液) . . . . . 8.6 g
- ・綜研化学 (株) 製MP-1000 (ポリマー微粒子) . . . . . 0.01 g
- ・ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムの1質量%水溶液 . . . . . 10 ml
- ・NaOH (1%) . . . . . 6 ml
- ・プロキセル (ICI社製) . . . . . 1 ml
- ・蒸留水 . . . . . 805 ml

【0197】《下塗り支持体の作製》上記厚さ175  $\mu$ mの2軸延伸ポリエチレンテレフタレート支持体の両面それぞれに、上記コロナ放電処理を施した後、片面 (感光性層面) に下塗り塗布液処方1をワイヤーバーでウェット塗布量が6.6 ml/m<sup>2</sup> (片面当たり) になるように塗布して180℃で5分間乾燥し、ついでこの裏面 (バック面) に下塗り塗布液処方2をワイヤーバーでウェット塗布量が5.7 ml/m<sup>2</sup>になるように塗布して180℃で5分間乾燥し、更に裏面 (バック面) に下塗り塗布液処方3をワイヤーバーでウェット塗布量が7.7 ml/m<sup>2</sup>になるように塗布して180℃で6分間乾燥して下塗り支持体を作製した。

## 【0198】《バック面塗布液の調製》

(1) 塩基ブレカーサーの固体微粒子分散液 (a) の調製

塩基ブレカーサー化合物11を64 g、ジフェニルスルフォンを28 g及び花王 (株) 製界面活性剤デモールN10 gを蒸留水220 mlと混合し、混合液をサンドミル (1/4 Gallon サンドグラインダーミル、アイメックス (株) 製) を用いてビーズ分散し、平均粒子径0.2  $\mu$ mの、塩基ブレカーサー化合物の固体微粒子分

散液 (a) を得た。

## 【0199】(2) 染料固体微粒子分散液の調製

シアニン染料化合物13を9.6 g及びp-ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム5.8 gを蒸留水305 mlと混合し、混合液をサンドミル (1/4 Gallon サンドグラインダーミル、アイメックス (株) 製) を用いてビーズ分散して平均粒子径0.2  $\mu$ mの染料固体微粒子分散液を得た。

## 【0200】(3) ハレーション防止層塗布液の調製

ゼラチン17 g、ポリアクリルアミド9.6 g、上記塩基ブレカーサーの固体微粒子分散液 (a) 70 g、上記染料固体微粒子分散液56 g、ポリメチルメタクリレート微粒子 (平均粒子サイズ6.5  $\mu$ m) 1.5 g、ベンゾイソシアゾリノン0.03 g、ポリエチレンスルホン酸ナトリウム2.2 g、青色染料化合物14を0.2 g、水を844 ml混合し、ハレーション防止層塗布液を調製した。

【0201】《バック面保護層塗布液の調製》容器を40℃に保温し、ゼラチン50 g、ポリスチレンスルホン酸ナトリウム0.2 g、N,N-エチレンビス (ビニルスルホンアセトアミド) 2.4 g、t-オクチルフ

エノキシエトキシエタンスルホン酸ナトリウム 1 g、ベンゾイソチアゾリノン 30 mg、N-パーフルオロオクチルスルホニル-N-プロピルアラニンカリウム塩 37 mg、ポリエチレングリコールモノ(N-パーフルオロオクチルスルホニル-N-プロピル-2-アミノエチル)エーテル[エチレンオキサイド平均重合度 15] 0.15 g、 $C_8F_{17}SO_3K$  32 mg、 $C_8F_{17}SO_2N(C_3H_7)(CH_2CH_2O)_4(CH_2)_4-SO_3Na$  64 mg、アクリル酸/エチルアクリレート共重合体(共重合質量比 5/95) 8.8 g、エアロゾール OT (アメリカンサイアナミド社製) 0.6 g、流動パラフィン乳化物を流動パラフィンとして 1.8 g、水を 950 ml 混合してバック面保護層塗布液とした。

【0202】《ハロゲン化銀乳剤 1 の調製》蒸留水 1421 ml に 1 質量%臭化カリウム溶液 8.0 ml を加え、さらに 1 N 硝酸を 8.2 ml、フタル化ゼラチン 20 g を添加した液をチタンコートしたステンレス製反応壺中で攪拌しながら、37℃に液温を保ち、硝酸銀 37.04 g に蒸留水を加え 159 ml に希釈した溶液 A と臭化カリウム 32.6 g を蒸留水にて容量 200 ml に希釈した溶液 B を準備し、コントロールダブルジェット法で pAg を 8.1 に維持しながら、溶液 A の全量を一定流量で 1 分間かけて添加した。溶液 B は、コントロールダブルジェット法にて添加した。その後 3.5 質量%の過酸化水素水溶液を 30 ml 添加し、さらにベンツイミダゾールの 3 質量%水溶液を 36 ml 添加した。その後、再び溶液 A を蒸留水で希釈して 317.5 ml にした溶液 A2 と、溶液 B に対して最終的に銀 1 モル当たり  $1 \times 10^{-4}$  モルになるよう 6 塩化イリジウム酸 3 カリウム塩を溶解し、液量を溶液 B の 2 倍の 400 ml まで蒸留水で希釈した溶液 B2 を用いて、やはりコントロールダブルジェット法にて、pAg を 8.1 に維持しながら、一定流量で溶液 A2 を 10 分間かけて全量添加した。溶液 B2 は、コントロールダブルジェット法で添加した。その後、5-メチル-2-メルカプトベンツイミダゾールの 0.5 質量%メタノール溶液を 50 ml 添加し、さらに硝酸銀で pAg を 7.5 に上げてから 0.5 mol/リットル硫酸を用いて pH を 3.8 に調製し、攪拌を止め、沈降/脱塩/水洗工程を行い、脱イオンゼラチン 3.5 g を加えて 1 mol/リットル水酸化ナトリウムを添加して、pH 6.0、pAg 8.2 に調製してハロゲン化銀分散物を作製した。できあがったハロゲン化銀乳剤中の粒子は、平均球相当径 0.053  $\mu m$ 、球相当径の変動係数 18% の純臭化銀粒子であった。粒子サイズ等は、電子顕微鏡を用い 1000 個の粒子の平均から求めた。この粒子の  $\{100\}$  面比率は、クベルカム法を用いて 85% と求められた。

【0203】上記乳剤を 38℃に攪拌しながら維持して、ベンゾイソチアゾリノンを 0.035 g (3.5 質量%メタノール溶液で添加) 加え、40 分後に分光増感

色素 A の固体分散物(ゼラチン水溶液)を銀 1 モル当たり  $5 \times 10^{-3}$  モル加え、1 分後に 47℃に昇温し、20 分後にベンゼンチオスルホン酸ナトリウムを銀 1 モルに対して  $3 \times 10^{-5}$  モル加え、さらに 2 分後にテル増感剤 B を銀 1 モル当たり  $5 \times 10^{-5}$  モル加えて 90 分間熟成した。熟成終了間際に、N, N-ジヒドロキシー N-ジエチルメラミンの 0.5 質量%メタノール溶液を 5 ml を加え、温度を 31℃に下げ、フェノキシエタノールの 3.5 質量%メタノール溶液 5 ml、5-メチル-2-メルカプトベンツイミダゾールを銀 1 モル当たり  $7 \times 10^{-3}$  モル及び 1-フェニル-2-ヘプチル-5-メルカプト-1, 3, 4-トリアゾールを銀 1 モルに対して  $6.4 \times 10^{-3}$  モルを添加して、ハロゲン化銀乳剤 1 を作製した。

【0204】《ハロゲン化銀乳剤 2 の調製》ハロゲン化銀乳剤 1 の調製において、粒子形成時の液温 37℃を 50℃に変更する以外は同様にして平均球相当径 0.08  $\mu m$ 、球相当径の変動係数 15% の純臭化銀立方体粒子乳剤の調製した。ハロゲン化銀乳剤 1 と同様に沈殿/脱塩/水洗/分散を行った。更に分光増感色素 A の添加量を銀 1 モル当たり  $4.5 \times 10^{-3}$  モルに変えた以外は乳剤 1 と同様にして分光増感、化学増感及び 5-メチル-2-メルカプトベンツイミダゾール、1-フェニル-2-ヘプチル-5-メルカプト-1, 3, 4-トリアゾールの添加を行い、ハロゲン化銀乳剤 2 を作製した。

【0205】《ハロゲン化銀乳剤 3 の調製》ハロゲン化銀乳剤 1 の調製において、粒子形成時の液温 37℃を 27℃に変更する以外は同様にして平均球相当径 0.038  $\mu m$ 、球相当径の変動係数 20% の純臭化銀立方体粒子乳剤の調製した。ハロゲン化銀乳剤 1 と同様に沈殿/脱塩/水洗/分散を行った。更に分光増感色素 A の添加量を銀 1 モル当たり  $6 \times 10^{-3}$  モルに変えた以外は乳剤 1 と同様にして分光増感、化学増感及び 5-メチル-2-メルカプトベンツイミダゾール、1-フェニル-2-ヘプチル-5-メルカプト-1, 3, 4-トリアゾールの添加を行い、ハロゲン化銀乳剤 3 を作製した。

【0206】《ハロゲン化銀混合乳剤 A の調製》ハロゲン化銀乳剤 1 を 70 質量%、ハロゲン化銀乳剤 2 を 15 質量%、ハロゲン化銀乳剤 3 を 15 質量%溶解し、ベンゾチアゾリウムヨードイドを 1 質量%水溶液にて銀 1 モル当たり  $7 \times 10^{-3}$  モル添加した。

【0207】《りん片状脂肪酸銀塩の調製》ヘンケル社製ベヘン酸(製品名 Edenor C22-85R) 87.6 g、蒸留水 423 ml、5 mol/リットル NaOH 水溶液 49.2 ml、tert-ブタノール 120 ml を混合し、75℃にて 1 時間攪拌し反応させ、ベヘン酸ナトリウム溶液を得た。別に、硝酸銀 40.4 g の水溶液 206.2 ml (pH 4.0) を用意し、10℃にて保温した。635 ml の蒸留水と 30 ml の tert-ブタノールを入れた反応容器を 30℃に保温し、

攪拌しながら先のベヘン酸ナトリウム溶液の全量と硝酸銀水溶液の全量を流量一定でそれぞれ6分20秒と6分かけて添加した。このとき、硝酸銀水溶液添加開始後7分20秒間は硝酸銀水溶液のみが添加されるようにし、そのあとベヘン酸ナトリウム溶液を添加開始し、硝酸銀水溶液の添加終了後9分30秒間はベヘン酸ナトリウム溶液のみが添加されるようにした。このとき、反応容器内の温度は30℃とし、液温度が一定になるように外温コントロールした。また、ベヘン酸ナトリウム溶液の添加系の配管は、スチームトレースにより保温し、添加ノズル先端の出口の液温度が75℃になるようにスチーム開度を調整した。また、硝酸銀水溶液の添加系の配管は、2重管の外側に冷水を循環させることにより保温した。ベヘン酸ナトリウム溶液の添加位置と硝酸銀水溶液の添加位置は攪拌軸を中心として対称的な配置とし、また反応液に接触しないような高さに調整した。ベヘン酸ナトリウム溶液を添加終了後、そのままの温度で20分間攪拌放置し、25℃に降温した。その後、吸引濾過で固形分を濾別し、固形分を濾過水の伝導度が30  $\mu$ S/cmになるまで水洗した。こうして脂肪酸銀塩を得た。得られた固形分は、乾燥させないでウェットケーキとして保管した。

【0208】得られたベヘン酸銀粒子の形態を電子顕微鏡撮影により評価したところ、平均値で $a=0.14\mu\text{m}$ 、 $b=0.4\mu\text{m}$ 、 $c=0.6\mu\text{m}$ 、平均アスペクト比5.2、平均球相当径0.52  $\mu\text{m}$ 、球相当径の変動係数15%のりん片状の結晶であった。(a, b, cは本文の規定)乾燥固形分100g相当のウェットケーキに対し、ポリビニルアルコール(商品名:PVA-217、平均重合度約1700)7.4g及び水を添加し、全体量を385gとしてからホモミキサーにて予備分散した。次に予備分散済みの原液を分散機(商品名:マイクロフルイダイザーM-110S-EH、マイクロフルイデックス・インターナショナル・コーポレーション製、G10Zインタラクションチャンバー使用)の圧力を175.0MPaに調整して、三回処理し、ベヘン酸銀分散物を得た。冷却操作は蛇管式熱交換器をインタラクションチャンバーの前後にそれぞれ装着し、冷媒の温度を調節することで18℃の分散温度に設定した。

【0209】《還元剤の25質量%分散物の調製》還元剤として1, 1-ビス(2-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)-3, 5, 5-トリメチルヘキサン(例示化合物(I-1))10kgと、変性ポリビニルアルコール(クラレ(株)製、ポバールMP203)の20質量%水溶液10kgに、水16kgを添加して、良く混合してスラリーとした。このスラリーをダイアフラムポンプで送液し、平均直径0.5mmのジルコニアビーズを充填した横型サンドミル(UVM-2:アイメックス(株)製)にて3時間30分散したのち、ベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩0.2gと水を加えて還元

剤の濃度が25質量%になるように調製し、還元剤分散物を得た。こうして得た還元剤分散物に含まれる還元剤粒子はメジアン径0.40  $\mu\text{m}$ 、最大粒子径1.8  $\mu\text{m}$ 以下であった。得られた還元剤分散物は孔径10.0  $\mu\text{m}$ のポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。

【0210】《メルカプト化合物の10質量%分散物の調製》1-フェニル-2-ヘプチル-5-メルカプト-1, 3, 4-トリアゾールを5kgと変性ポリビニルアルコール(クラレ(株)製ポバールMP203)の20質量%水溶液5kgに、水8.3kgを添加して、良く混合してスラリーとした。このスラリーをダイアフラムポンプで送液し、平均直径0.5mmのジルコニアビーズを充填した横型サンドミル(UVM-2:アイメックス(株)製)にて6時間分散したのち、水を加えてメルカプト化合物の濃度が10質量%になるように調製し、メルカプト化合物分散物を得た。こうして得たメルカプト化合物分散物に含まれるメルカプト化合物粒子はメジアン径0.40  $\mu\text{m}$ 、最大粒子径2.0  $\mu\text{m}$ 以下であった。得られたメルカプト化合物分散物は孔径10.0  $\mu\text{m}$ のポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。また、使用直前に再度孔径10  $\mu\text{m}$ のポリプロピレン製フィルターにてろ過した。

【0211】《有機ポリハロゲン化合物の20質量%分散物-1の調製》トリブロモメチルナフチルスルホン5kgと変性ポリビニルアルコール(クラレ(株)製ポバールMP203)の20質量%水溶液2.5kgと、トリイソプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウムの20質量%水溶液213gと、水10kgを添加して、良く混合してスラリーとした。このスラリーをダイアフラムポンプで送液し、平均直径0.5mmのジルコニアビーズを充填した横型サンドミル(UVM-2:アイメックス(株)製)にて5時間分散したのち、ベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩0.2gと水を加えて有機ポリハロゲン化合物の濃度が20質量%になるように調製し、有機ポリハロゲン化合物分散物を得た。こうして得た有機ポリハロゲン化合物分散物-1に含まれる有機ポリハロゲン化合物粒子はメジアン径0.36  $\mu\text{m}$ 、最大粒子径2.0  $\mu\text{m}$ 以下であった。得られた有機ポリハロゲン化合物分散物は孔径3.0  $\mu\text{m}$ のポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。

【0212】《有機ポリハロゲン化合物の25質量%分散物-2の調製》有機ポリハロゲン化合物の20質量%分散物-1と同様に、但し、トリブロモメチルナフチルスルホン5kgの代わりにN-ブチル-3-トリブロモメタンスルホンルベンズアミド5kgを用い、分散し、この有機ポリハロゲン化合物が25質量%となるように希釈し、ろ過を行った。こうして得た有機ポリハロゲン

化合物分散物に含まれる有機ポリハロゲン化合物粒子はメジアン径 $0.39\mu\text{m}$ 、最大粒子径 $2.2\mu\text{m}$ 以下であった。得られた有機ポリハロゲン化合物分散物は孔径 $3.0\mu\text{m}$ のポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。

【0213】《有機ポリハロゲン化合物の30質量%分散物-3の調製》有機ポリハロゲン化合物の20質量%分散物-1と同様に、但し、トリプロモメチルナフスルホン5kgの代わりにトリプロモメチルフェニルスルホン5kgを用い、20質量%MP203水溶液を5kgとし、分散し、この有機ポリハロゲン化合物が30質量%となるように希釈し、ろ過を行った。こうして得た有機ポリハロゲン化合物分散物に含まれる有機ポリハロゲン化合物粒子はメジアン径 $0.41\mu\text{m}$ 、最大粒子径 $2.0\mu\text{m}$ 以下であった。得られた有機ポリハロゲン化合物分散物は孔径 $3.0\mu\text{m}$ のポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。また、収納後、使用までは $10^\circ\text{C}$ 以下で保管した。

【0214】《フタラジン化合物の5質量%溶液の調製》8kgのクラレ(株)製変性ポリビニルアルコールMP203を水174.57kgに溶解し、次いでトリイソプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウムの20質量%水溶液3.15kgと6-イソプロピルフタラジンの70質量%水溶液14.28kgを添加し、6-イソプロピルフタラジンの5質量%液を調製した。

【0215】《顔料の20質量%分散物の調製》C. I. Pigment Blue 60を64gと花王(株)製デモールNを6.4gに水250gを添加し良く混合してスラリーとした。平均直径 $0.5\mu\text{m}$ のジルコニアビーズ800gを用意してスラリーと一緒にベッセルに入れ、分散機(1/4GサンドグライNDERミル:アイメックス(株)製)にて25時間分散し顔料分散物を得た。こうして得た顔料分散物に含まれる顔料粒子は平均粒径 $0.21\mu\text{m}$ であった。

【0216】《画像形成層バインダーの調整》画像形成層バインダーは以下のように得た。下記比較合成例1で得られた例示化合物(RP-1)に $1\text{mol}$ /リットルの $\text{NaOH}$ と $\text{NH}_4\text{OH}$ を用いて $\text{Na}^+$ イオン: $\text{NH}_4^+$ イオン=1:2.3(モル比)になるように添加処理し、 $\text{pH}8.4$ に調整した。この時のラテックス濃度は40質量%であった。

【0217】-比較合成例1(上記例示化合物P-1の合成処方変更品:例示化合物(RP-1)の合成)-上記合成例1において界面活性剤をベレックスS-S-L(花王(株))に変更した以外はすべて同じ処方でRP-1(固形分45%、粒径79nm、ゲル分率71%)を合成した。塩素イオン濃度1000ppmであった。

【0218】《画像形成層塗布液の調製》上記で得た顔料の20質量%水分散物を1.1g、有機酸銀分散物103g、ポリビニルアルコールPVA-205(クラレ

(株)製の20質量%水溶液5g、上記25質量%還元剤分散物25g、有機ポリハロゲン化合物分散物-1, -2, -3を2:5:2(質量比)で総量13.2g、メルカプト化合物10%分散物6.2g、画像形成層バインダー(例示化合物(RP-1):ラテックス濃度40質量%)106g、フタラジン化合物の5質量%溶液18mlを添加した混合物と、ハロゲン化銀混合乳剤A10gとを良く混合し、画像形成層(感光性層、乳剤層)塗布液を調製し、そのままコーティングダイへ70 $\text{ml}/\text{m}^2$ となるように送液し、塗布した。上記画像形成層塗布液の粘度は東京計器のB型粘度計で測定して、 $40^\circ\text{C}$ (No. 1ローター、60rpm)で85[mPa·s]であった。レオメトリックスファーマー株式会社製RFSフルドスペクトロメーターを使用した $25^\circ\text{C}$ での塗布液の粘度は剪断速度が0.1、1、10、100、1000[1/秒]においてそれぞれ1500、220、70、40、20[mPa·s]であった。

【0219】《乳剤面中間層塗布液の調製》ポリビニルアルコールPVA-205(クラレ(株)製の10質量%水溶液772g、顔料の20質量%分散物5.3g、メチルメタクリレート/スチレン/ブチルアクリレート/ヒドロキシエチルメタクリレート/アクリル酸共重合体(共重合質量比64/9/20/5/2)ラテックス27.5質量%液226gにエアロゾールOT(アメリカンサイアナミッド社製)の5質量%水溶液を2ml、フタル酸二アンモニウム塩の20質量%水溶液を10.5ml、総量880gになるように水を加えて中間層塗布液とし、10 $\text{ml}/\text{m}^2$ になるようにコーティングダイへ送液した。塗布液の粘度はB型粘度計 $40^\circ\text{C}$ (No. 1ローター、60rpm)で21[mPa·s]であった。

【0220】《乳剤面保護層第1層塗布液の調製》イナートゼラチン64gを水に溶解し、メチルメタクリレート/スチレン/ブチルアクリレート/ヒドロキシエチルメタクリレート/アクリル酸共重合体(共重合質量比64/9/20/5/2)ラテックス27.5質量%液80g、フタル酸の10質量%メタノール溶液を23ml、4-メチルフタル酸の10質量%水溶液23ml、0.5mol/リットルの硫酸を28ml、エアロゾールOT(アメリカンサイアナミッド社製)の5質量%水溶液を5ml、フェノキシエタノール0.5g、ベンゾイソチアゾリノン0.1gを加え、総量750gになるように水を加えて塗布液とし、4質量%のクロムみょうばん26mlを塗布直前にスタチックミキサーで混合したものを18.6 $\text{ml}/\text{m}^2$ になるようにコーティングダイへ送液した。塗布液の粘度はB型粘度計 $40^\circ\text{C}$ (No. 1ローター、60rpm)で17[mPa·s]であった。

【0221】《乳剤面保護層第2層塗布液の調製》イナ



ートゼラチン80gを水に溶解し、メチルメタクリレート／スチレン／ブチルアクリレート／ヒドロキシエチルメタクリレート／アクリル酸共重合体（共重合質量比64／9／20／5／2）ラテックス27.5質量％液102g、N-パーフルオロオクチルスルホニル-N-プロピルアラニンカリウム塩の5質量％溶液を3.2ml、ポリエチレングリコールモノ（N-パーフルオロオクチルスルホニル-N-プロピル-2-アミノエチル）エーテル〔エチレンオキシド平均重合度＝15〕の2質量％水溶液を3.2ml、エアロゾールOT（アメリカンサイアナミド社製）の5質量％溶液を2.3ml、ポリメチルメタクリレート微粒子（平均粒径0.7 $\mu$ m）4g、ポリメチルメタクリレート微粒子（平均粒径6.4 $\mu$ m）21g、4-メチルフタル酸1.6g、フタル酸4.8g、0.5mol／リットルの硫酸を44ml、ベンゾイソチアゾリノン10mgに総量650gとなるよう水を添加して、4質量％のクロムみょうばんと0.67質量％のフタル酸を含有する水溶液445mlを塗布直前にスタチックミキサーで混合したものを表面保護層塗布液とし、8.3ml／ $m^2$ になるようにコーティングダイへ送液した。塗布液の粘度はB型粘度計40℃（No.1ローター、60rpm）で9[mPa・s]であった。

【0222】《熱現像画像記録材料の作製》上記下塗り支持体のバック面側に、ハレーション防止層塗布液を固体微粒子染料の固形分塗布量が0.04g／ $m^2$ となるように、またバック面保護層塗布液をゼラチン塗布量が1.7g／ $m^2$ となるように同時重層塗布し、乾燥し、ハレーション防止バック層を作製した。バック面と反対の面に下塗り面から画像形成層（ハロゲン化銀の塗布銀量0.14g／ $m^2$ ）、中間層、保護層第1層、保護層第2層の順番でスライドビード塗布方式にて同時重層塗布し、熱現像画像記録材料の試料101を作製した。

【0223】塗布はスピード160m／minで行い、コーティングダイ先端と支持体との間隔を0.14～0.28mmに、また、塗布液の吐出スリット幅に対して塗布幅が左右ともに各0.5mm広がるように調節し、減圧室の圧力を大気圧に対して392Pa低く設定した。その際、支持体は帯電しないようにハンドリング及び温湿度を制御し、更に塗布直前にイオン風で除電した。引き続きチリングゾーンでは、乾球温度が18℃、湿球温度が12℃の風を30秒間吹き当てて、塗布液を冷却した後、つまき式の浮上方式の乾燥ゾーンにて、乾球温度が30℃、湿球温度が18℃の乾燥風を200秒間吹き当てた後70℃の乾燥ゾーンを20秒間通した後、90℃の乾燥ゾーンを10秒間通し、その後25℃に冷却して、塗布液中の溶剤の揮発を行った。チリングゾーン及び乾燥ゾーンでの塗布液膜面に吹き当たる風の平均風速は7m／secであった。作製された熱現像画像記録材料のマット度はベック平滑度で画像形成層面側

が550秒、バック面が130秒であった。

【0224】前記試料101とはほぼ同等の現像濃度を与えるように、フェノール系還元剤（一般式（I）の化合物）とA及びBの少なくとも一方の条件を満たす化合物（一般式（I）と組み合わせる化合物）と、それらの塗設置量（化合物量を100とする相対mol％で示す）と、画像形成層バインダーとを表1に示したように調整して試料102～121を作製し、塗布性、及び画像保存性の評価を行った。その結果を表1に示す。なお、表1に示す還元剤は上記一般式（I）の化合物の具体例である例示化合物（I-1）～（I-34）から、一般式（I）と組み合わせる化合物は上記一般式（II）～（V）の化合物の具体例である例示化合物（1）～（32）、さらに上記ホスホリル基を有する化合物の具体例である例示化合物（II-1）～（II-90）から、画像形成層バインダーは上記特定のポリマーラテックスの具体例である例示化合物（P-1）～（P-24）、さらに例示化合物（RP-1）～（RP-2）から、それぞれ選択されるものである。

【0225】試料102～121の作製にあたって、試料101とは異なる還元剤（一般式（I）の化合物）を用いる場合、1,1-ビス（2-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル）-3,5,5-トリメチルヘキサン（例示化合物（I-1））の代わりに、各還元剤を用いて上記還元剤の25％分散物の調整と同様にして調整したものをを用いた。

【0226】試料102～121の作製にあたって、一般式（I）と組み合わせる化合物を用いる場合、分散物として画像形成層塗布後に含有させた。使用量は還元剤と等モル量になるように用いた。以下に例示化合物（II-2）の分散物の調整を示すが、他の種類の化合物も同様に調整した分散物として含有させた。

【0227】《例示化合物（II-2）の分散物の調製》例示化合物（II-2）を1kgと、変性ポリビニルアルコール（クラレ（株）製、ポバールMP203）の20質量％水溶液1kgに、水1.6kgを添加したうえでよく混合してスラリーとした。このスラリーをダイヤフラムポンプで送液し、平均直径0.5mmのジルコニアビーズを充填した横型サンドミル（アイメックス（株）製、UVM-2）にて3時間30分分散したのち、ベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩0.2gと水を加えてホスホリル化合物の濃度が25質量％になるように調製し、ホスホリル化合物の固体微粒子分散物を得た。こうして得られた分散物に含まれるホスホリル化合物粒子はメジアン径0.45 $\mu$ m、最大粒径2.0 $\mu$ m以下であった。得られた分散物は孔径10.0 $\mu$ mのポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。

【0228】試料102～121の作製にあたって、試料101とは異なる画像形成層バインダーを用いる場合

でも、上記画像画像形成用バインダーの調整と同様に処理したものを用いた。表1には画像画像形成用バインダーの種類とそのハロゲンイオン含有量を示す。なお、試料103で用いる例示化合物(RP-2)は、下記比較合成例2に示すようにして合成したものである。

【0229】—比較合成例2(RP-1の精製・濃縮品：例示化合物(RP-2)の合成)—  
比較合成例1の例示化合物(RP-1)にVISKASE社製透析用セルロースチューブC-65を用いて蒸留水で6時間透析を行った。この透析品と同量のポリマー固形分に相当する例示化合物(PR-1)を透析品に混合したラテックスをエバポレーターで45%まで濃縮してRP-2(固形分45%、粒径110nm、ゲル分率72%)を得た。塩素イオン濃度550ppmであつ

た。

【0230】《塗布性の評価》塗布性の評価は、塗布後の試料の面状を目視で観察し、5m<sup>2</sup>あたりに発生したスジやハジキの個数により行った。その結果を表1に示す。なお、評価基準は次の通りである(実用上許容されるのはA及びBである)。

A：0個、B：1個、C：2～4個、D：5個以上

【0231】《画像保存性の評価》画像保存性の評価は、熱現像後の画像記録材料を60℃、相対湿度55%の条件下で1日間保存し、その前後での白地部の濃度変化ΔD<sub>min</sub>を測定して行った。

【0232】

【表1】

試料 No	画像形成層バインダー		還元剤(一般式(I))		還元剤と組合せる化合物		塗布性	画像 保存性	備考
	種類	ハロゲンイオン含有量(ppm)	種類	塗布量 (相対mol%)	種類	塗布量 (相対mol%)			
101	RP-1	1000	(I-1)	100	—	—	A	0.252	比較例
102	RP-1	1000	(I-1)	100	(II-2)	100	B	0.144	比較例
103	RP-2	550	(I-1)	100	(II-2)	100	C	0.033	比較例
104	P-1	9	(I-1)	100	(II-2)	100	A	0.036	本発明
105	P-1	9	(I-1)	100	—	—	A	0.102	本発明
106	P-1	9	(I-2)	80	(II-2)	80	A	0.044	本発明
107	P-1	9	(I-3)	50	(II-2)	50	A	0.039	本発明
108	P-1	9	(I-4)	65	(II-2)	65	A	0.047	本発明
109	P-1	9	(I-7)	90	(II-2)	90	B	0.081	本発明
110	P-2	8	(I-1)	100	(2)	100	A	0.055	本発明
111	P-3	25	(I-1)	100	(6)	100	A	0.047	本発明
112	P-4	15	(I-1)	100	(8)	100	A	0.039	本発明
113	P-5	200	(I-1)	100	(11)	100	A	0.042	本発明
114	P-7	380	(I-1)	100	(13)	100	B	0.062	本発明
115	P-8	48	(I-1)	100	(15)	100	A	0.077	本発明
116	P-10	150	(I-1)	100	(16)	100	A	0.081	本発明
117	P-12	350	(I-1)	100	(17)	100	A	0.076	本発明
118	P-15	430	(I-1)	100	(II-51)	100	A	0.098	本発明
119	P-18	87	(I-1)	100	(II-26)	100	A	0.052	本発明
120	P-20	8	(I-1)	100	(23)	100	A	0.058	本発明
121	P-21	29	(I-1)	100	(24)	100	B	0.048	本発明

【0233】表1より明らかなように、画像形成層バインダーとして特定のポリマーラテックスを用いることにより、画像保存性、及び塗布性が共に顕著に改良される。

【0234】(実施例2) 実施例1で用いたハロゲン化銀乳剤1～3、ハロゲン化銀混合乳剤A、還元剤の25%質量%分散物、有機ポリハロゲン化合物の25%質量%分散物-2、有機ポリハロゲン化合物の30%質量%分散物-3、画像形成層塗布液を以下の方法で調製したものに變更して、さらにホスホリル化合物分散物を使用して、実施例1と同じ手順で熱現像画像記録材料を得た。

【0235】《ハロゲン化銀乳剤1の調製》蒸留水142.1mlに1質量%臭化カリウム溶液3.1mlを加え、さらに0.5mol/リットルの硫酸を3.5ml、

フタル化ゼラチン31.7gを添加した液をチタンコートしたステンレス製反応壺中で攪拌しながら、34℃に液温を保ち、硝酸銀22.22gに蒸留水を加え95.4mlに希釈した溶液Aと臭化カリウム15.9gを蒸留水にて容量97.4mlに希釈した溶液Bを一定流量で45秒間かけて全量添加した。その後3.5質量%の過酸化水素水溶液を10ml添加し、さらにベンツイミダゾールの10質量%水溶液を10.8ml添加した。さらに、硝酸銀51.86gに蒸留水を加え317.5mlに希釈した溶液Cと臭化カリウム45.8gを蒸留水にて容量400mlに希釈した溶液Dを、溶液Cは一定流量で20分間かけて全量添加し、溶液DはpAgを8.1に維持しながらコントロールドダブルジェット法で添加した。銀1モル当たり1×10<sup>-4</sup>モルになるよう

六塩化イリジウム (I I I) 酸カリウム塩を溶液C及び溶液Dを添加しはじめてから10分後に全量添加した。また、溶液Cの添加終了の5秒後に六シアン化鉄 (I I) カリウム水溶液を銀1モル当たり  $3 \times 10^{-4}$  モル全量添加した。0.5mol/リットル硫酸を用いてpHを3.8に調整し、攪拌を止め、沈降/脱塩/水洗工程をおこなった。1mol/リットル水酸化ナトリウムを用いてpH5.9に調整し、pAg8.0のハロゲン化銀分散物を作製した。

【0236】上記ハロゲン化銀分散物を攪拌しながら38℃に維持して、0.34質量%の1,2-ベンゾインチアゾリン-3-オンのメタノール溶液を5ml加え、40分後に後記の分光増感色素Aのメタノール溶液を銀1モル当たり  $1 \times 10^{-3}$  モル加え、1分後に47℃に昇温した。昇温の20分後にベンゼンチオスルホン酸ナトリウムをメタノール溶液で銀1モルに対して  $7.6 \times 10^{-5}$  モル加え、さらに5分後に後記のテルル増感剤Bをメタノール溶液で銀1モル当たり  $1.9 \times 10^{-4}$  モル加えて91分間熟成した。N,N'-ジヒドロキシ-N"-ジエチルメラミンの0.8質量%メタノール溶液1.3mlを加え、さらに4分後に、5-メチル-2-メルカプトベンゾイミダゾールをメタノール溶液で銀1モル当たり  $3.7 \times 10^{-3}$  モル及び1-フェニル-2-ヘプチル-5-メルカプト-1,3,4-トリアゾールをメタノール溶液で銀1モルに対して  $4.9 \times 10^{-3}$  モル添加して、ハロゲン化銀乳剤1を作製した。調製できたハロゲン化銀乳剤中の粒子は、平均球相当径0.046μm、球相当径の変動係数20%の純臭化銀粒子であった。粒子サイズ等は、電子顕微鏡を用い1000個の粒子の平均から求めた。この粒子の{100}面比率は、クベルカム法を用いて80%と求められた。

【0237】《ハロゲン化銀乳剤2の調製》ハロゲン化銀乳剤1の調製において、粒子形成時の液温34℃を49℃に変更し、溶液Cの添加時間を30分にして、六シアン化鉄 (I I) カリウムを除去した以外は同様にして、ハロゲン化銀乳剤2の調製を行った。ハロゲン化銀乳剤1と同様に沈殿/脱塩/水洗/分散を行った。更に分光増感色素Aの添加量を銀1モル当たり  $7.5 \times 10^{-4}$  モル、テルル増感剤Bの添加量を銀1モル当たり  $1.1 \times 10^{-4}$  モル、1-フェニル-2-ヘプチル-5-メルカプト-1,3,4-トリアゾールを銀1モルに対して  $3.3 \times 10^{-3}$  モルに変えた以外は乳剤1と同様にして分光増感、化学増感及び5-メチル-2-メルカプトベンゾイミダゾール、1-フェニル-2-ヘプチル-5-メルカプト-1,3,4-トリアゾールの添加を行い、ハロゲン化銀乳剤2を得た。ハロゲン化銀乳剤2の乳剤粒子は、平均球相当径0.080μm、球相当径の変動係数20%の純臭化銀立方体粒子であった。

【0238】《ハロゲン化銀乳剤3の調製》ハロゲン化銀乳剤1の調製において、粒子形成時の液温34℃を2

7℃に変更する以外は同様にして、ハロゲン化銀乳剤3の調製を行った。また、ハロゲン化銀乳剤1と同様に沈殿/脱塩/水洗/分散を行った。分光増感色素Aの固体分散物(ゼラチン水溶液)の添加量を銀1モル当たり  $6 \times 10^{-3}$  モル、テルル増感剤Bの添加量を銀1モル当たり  $5.2 \times 10^{-4}$  モルに変えた以外は乳剤1と同様にして、ハロゲン化銀乳剤3を得た。ハロゲン化銀乳剤3の乳剤粒子は、平均球相当径0.038μm、球相当径の変動係数20%の純臭化銀立方体粒子であった。

【0239】《ハロゲン化銀混合乳剤Aの調製》ハロゲン化銀乳剤1を70質量%、ハロゲン化銀乳剤2を15質量%、ハロゲン化銀乳剤3を15質量%溶解し、ベンゾチアゾリウムヨードライドを1質量%水溶液にて銀1モル当たり  $7 \times 10^{-3}$  モル添加した。

【0240】《還元剤の25質量%分散物の調製》還元剤として1,1-ビス(2-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)-3,5,5-トリメチルヘキサン(例示化合物(I-1))10kgと変性ポリビニルアルコール(クラレ(株)製、ポバールMP203)の20質量%水溶液10kgに、水16kgを添加して、よく混合してスラリーとした。このスラリーをダイヤフラムポンプで送液し、平均直径0.5mmのジルコニアビーズを充填した横型サンドミル(アイメックス(株)製、UVM-2)にて3時間30分分散したのち、ベンゾインチアゾリノンナトリウム塩0.2gと水を加えて還元剤の濃度が25質量%になるように調製し、還元剤の固体微粒子分散物を得た。こうして得られた分散物に含まれる還元剤粒子はメジアン径0.42μm、最大粒子径2.0μm以下であった。得られた分散物は孔径10.0μmのポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。

【0241】《ホスホリル化合物の25質量%分散物の調製》ホスホリル化合物としてトリフェニルホスフィンオキシド1kgと、変性ポリビニルアルコール(クラレ(株)製、ポバールMP203)の20質量%水溶液1kgに、水1.6kgを添加したうえでよく混合してスラリーとした。このスラリーをダイヤフラムポンプで送液し、平均直径0.5mmのジルコニアビーズを充填した横型サンドミル(アイメックス(株)製、UVM-2)にて3時間30分分散したのち、ベンゾインチアゾリノンナトリウム塩0.2と水を加えてホスホリル化合物の濃度が25質量%になるように調製し、ホスホリル化合物の固体微粒子分散物を得た。こうして得られた分散物に含まれるホスホリル化合物粒子はメジアン径0.45μm、最大粒径2.0μm以下であった。得られた分散物は孔径10.0μmのポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。

【0242】《有機ポリハロゲン化合物の25質量%分散物-2の調製》有機ポリハロゲン化合物の20質量%分散物-1と同様に、但し、トリプロモメチルナフチル

スルホン5kgの代わりにトリプロモメチル(4-(2,4,6-トリメチルフェニル)スルホン)スルホン5kgを用い、分散し、この有機ポリハロゲン化合物が25質量%となるように希釈し、ろ過を行った。こうして得た有機ポリハロゲン化合物分散物に含まれる有機ポリハロゲン化合物粒子はメジアン径0.38 $\mu$ m、最大粒子径2.0 $\mu$ m以下であった。得られた有機ポリハロゲン化合物分散物は孔径3.0 $\mu$ mのポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。

【0243】《有機ポリハロゲン化合物の30質量%分散物-3の調製》有機ポリハロゲン化合物の20質量%分散物-1と同様に、但し、トリプロモメチルナフスルホン5kgの代わりにトリプロモメチルフェニルスルホン5kgを用い、20質量%MP203水溶液を5kgとし、分散し、この有機ポリハロゲン化合物が30質量%となるように希釈し、ろ過を行った。こうして得た有機ポリハロゲン化合物分散物に含まれる有機ポリハロゲン化合物粒子はメジアン径0.41 $\mu$ m、最大粒子径2.0 $\mu$ m以下であった。得られた有機ポリハロゲン化合物分散物は孔径3.0 $\mu$ mのポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。また、収納後、使用までは10℃以下で保管した。

【0244】《画像形成層(感光性層)塗布液の調製》上記で得た顔料の20質量%水分散物を1.1g、有機

酸銀分散物103g、ポリビニルアルコールPVA-205(クラレ(株)製)の20質量%水溶液5g、上記25質量%還元剤分散物25g、25質量%ホスホリル化合物分散物9.4g、有機ポリハロゲン化合物分散物-1、-2、-3を5:1:3(質量比)で総量16.3g、メルカプト化合物10%分散物6.2g、画像形成層バインダー(例示化合物(RP-1):ラテックス濃度40質量%)106g、フタラジン化合物の5質量%溶液18mlを添加した混合物と、ハロゲン化銀混合乳剤A10gとをよく混合し、画像形成層塗布液を調製し、そのままコーティングダイへ70ml/m<sup>2</sup>となるように送液し、塗布に用いた。

【0245】《熱現像画像記録材料の作製》上記の材料を用いた点を除いて実施例1の試料101と同じ方法で熱現像画像記録材料の試料201を調製した。実施例1と同様に、前記試料201とはほぼ同等の現像濃度を与えるように、フェノール系還元剤(一般式(I)の化合物)とA及びBの少なくとも一方の条件を満たす化合物(一般式(I)と組み合わせる化合物)と、それらの塗設量と、画像形成層バインダーとを表2~3に示したように調整した試料202~127、試料301~314を作製し、塗布性、及び画像保存性の評価を行った。その結果を表2及び3に示した。

【0246】

【表2】

試料 No	画像形成層バインダー		還元剤(一般式(I))		還元剤と組合せる化合物		塗布性	画像 保存性	備考
	種類	ハロゲンイオン含量(ppm)	種類	塗設量 (相対mol%)	種類	塗設量 (相対mol%)			
201	RP-1	1000	(I-1)	100	—	—	A	0.276	比較例
202	RP-1	1000	(I-1)	100	(II-2)	100	B	0.132	比較例
203	RP-2	550	(I-1)	100	(II-2)	100	C	0.056	比較例
204	P-1	9	(I-1)	100	(II-2)	100	A	0.066	本発明
205	P-1	9	(I-1)	100	—	—	A	0.103	本発明
206	P-2	8	(I-1)	100	(II-2)	100	A	0.071	本発明
207	P-3	25	(I-1)	100	(II-2)	50	A	0.088	本発明
208	P-4	15	(I-1)	100	(II-2)	100	A	0.061	本発明
209	P-5	200	(I-1)	100	(II-2)	100	B	0.051	本発明
210	P-7	380	(I-1)	100	(II-2)	150	A	0.041	本発明
211	P-8	48	(I-1)	100	(II-2)	100	A	0.037	本発明
212	P-10	150	(I-1)	100	(II-2)	100	A	0.047	本発明
213	P-12	350	(I-1)	100	(II-2)	100	A	0.058	本発明
214	P-15	430	(I-1)	100	(II-2)	100	B	0.089	本発明
215	P-18	87	(I-1)	100	(II-2)	100	A	0.081	本発明
216	P-20	8	(I-2)	80	(II-2)	80	A	0.091	本発明
217	P-21	29	(I-3)	50	(II-2)	75	A	0.077	本発明

【0247】

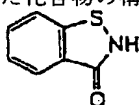
【表3】

試料 No	画像形成層バインダー		還元剤(一般式(I))		還元剤と組合せる化合物		塗布性	画像 保存性	備考
	種類	ハロゲンイオン含量(ppm)	種類	塗設量 (相対mol%)	種類	塗設量 (相対mol%)			
301	RP-1	1000	(I-7)	90	—	—	A	0.288	比較例
302	RP-1	1000	(I-7)	90	(II-1)	100	B	0.152	比較例
303	RP-2	550	(I-7)	90	(II-1)	100	C	0.066	比較例
304	P-1	9	(I-7)	90	(II-1)	100	A	0.072	本発明
305	P-1	9	(I-7)	90	—	—	A	0.111	本発明
306	P-3	25	(I-7)	90	(II-8)	50	A	0.089	本発明
307	P-4	15	(I-7)	90	(II-22)	100	A	0.069	本発明
308	RP-1	1000	(I-9)	60	—	100	A	0.291	比較例
309	RP-1	1000	(I-9)	60	(II-1)	150	B	0.159	比較例
310	RP-2	5	(I-9)	60	(II-1)	100	D	0.047	比較例
311	P-1	9	(I-9)	60	(II-1)	100	A	0.062	本発明
312	P-2	8	(I-9)	60	(II-6)	100	A	0.058	本発明
313	P-3	8	(I-9)	60	—	—	B	0.123	本発明
314	P-4	15	(I-9)	60	(II-22)	100	A	0.069	本発明

【0248】表2及び3から、画像形成層バインダーとしての特定のポリマーラテックスは、画像保存性、及び塗布性の改良に有効なことが明らかである。

【0249】(実施例3) 実施例3で用いた化合物の構

化合物G

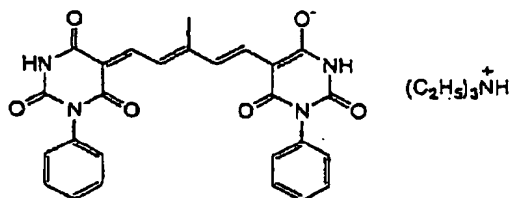


造を以下に示す。

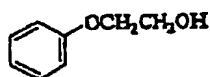
【0250】

【化43】

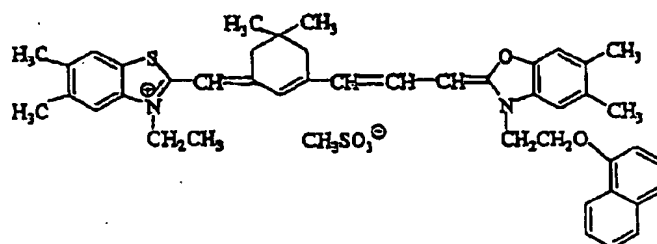
染料A



化合物A



増感色素A

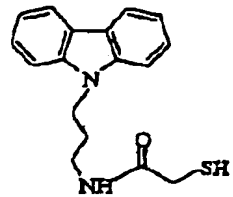


【0251】

【化44】

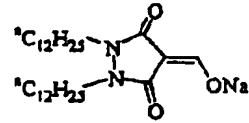
135

化合物B

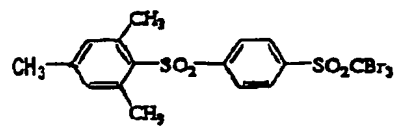


136

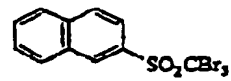
造核剤 A



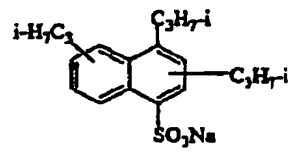
ポリハロゲン化合物-A



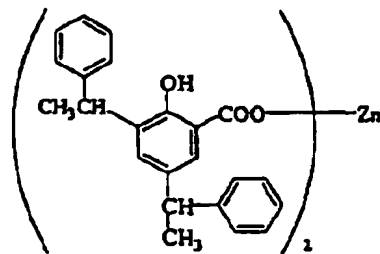
ポリハロゲン化合物-B



化合物C



化合物Z



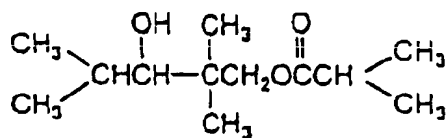
【0252】

40 【化45】

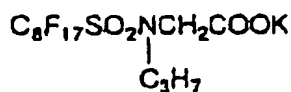
137

138

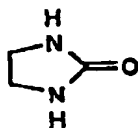
化合物D



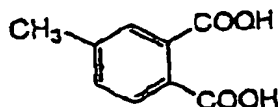
化合物E



化合物S



化合物F



【0253】《PET支持体の作製》テレフタル酸とエチレングリコールを用い、常法に従って、固有粘度IV = 0.66 (フェノール/テトラクロロエタン = 6/4 (質量比) 中25℃で測定) のPETを得た。これをペレット化して130℃で4時間乾燥し、300℃で熔融後、T型ダイから押し出して急冷し、熱固定後の膜厚が120μmになるような厚さの未延伸フィルムを作製した。これを、周速の異なるロールを用い、3.3倍に縦延伸、ついでテンターで4.5倍に横延伸を実施した。この時の温度はそれぞれ、110℃、130℃であった。この後、240℃で20秒間熱固定し、これと同じ

温度で横方向に4%緩和した。この後、テンターのチャック部をスリットした後、両端にナール加工を行い、4.8kg/cm<sup>2</sup>で巻き取り、幅2.4m、長さ3500m、厚さ120μmのロール状のPET支持体を作製した。

【0254】《下塗り布》上で得られたPET支持体の両面に、下記の組成の下塗り層(a)と下塗り層(b)を順次塗布し、それぞれ180℃で4分間乾燥した。乾燥後の下塗り層(a)の厚さは2.0μmであった。

【0255】

(1) 下塗り層(a) 組成

- ・ポリマーラテックス (ア) . . . . . 固形分量として3.0g/m<sup>2</sup>
- (コア部90質量%、シェル部10質量%のコアシェルタイプのポリマーラテックス
- コア部：塩化ビニリデン/メチルアクリレート/メチルメタクリレート/アクリロニトリル/アクリル酸=93/3/3/0.9/0.1 (質量%)
- シェル部：塩化ビニリデン/メチルアクリレート/メチルメタクリレート/アクリロニトリル/アクリル酸=88/3/3/3/3 (質量%)
- 質量平均分子量38000)

- ・2,4-ジクロロ-6-ヒドロキシ-S-トリアジン . . . . . 23mg/m<sup>2</sup>
- ・マット剤 . . . . . 1.5mg/m<sup>2</sup>

(ポリスチレン；平均粒子径2.4  $\mu\text{m}$ )

# 【0256】

## (2) 下塗り層 (b) 組成

・脱イオン処理ゼラチン . . . . . 50 mg/m<sup>2</sup>

(Ca<sup>2+</sup> 含量0.6 ppm；ゼリー強度230 g)

【0257】《バック層の形成》上で得られた2層の下塗り層を順次塗布し、それぞれ180℃、4分間乾燥し、下塗りを施したPET支持体の片面に、下記の導電層と保護層を形成した。

## (1) 導電層組成

・ジュリマーET-410 (日本純薬 (株) 製) . . . . . 96 mg/m<sup>2</sup>

・アルカリ処理ゼラチン . . . . . 42 mg/m<sup>2</sup>

(分子量約10000、Ca<sup>2+</sup> 含量30 ppm)

・脱イオン処理ゼラチン (Ca<sup>2+</sup> 含量0.6 ppm) . . . . . 8 mg/m<sup>2</sup>

・化合物G . . . . . 0.2 mg/m<sup>2</sup>

・ポリオキシエチレンフェニルエーテル . . . . . 10 mg/m<sup>2</sup>

・スミテックスレジンM-3 . . . . . 18 mg/m<sup>2</sup>

(水溶性メラミン化合物、住友化学工業 (株) 製)

・染料A . . . . . 783 nmの光学濃度が1.2になる塗布量

・SnO<sub>2</sub>/Sb . . . . . 160 mg/m<sup>2</sup>

(9/1質量比、針状微粒子、長軸/短軸=20~30、石原産業 (株) 製)

・マツト剤 . . . . . 7 mg/m<sup>2</sup>

(ポリメチルメタクリレート、平均粒子径5  $\mu\text{m}$ )

# 【0258】

## (2) 保護層組成

・ポリマーラテックス (イ) . . . . . 固形分量として1000 mg/m<sup>2</sup>

(メチルメタクリレート/スチレン/2-エチルヘキシルアクリレート/2-ヒドロキシエチルメタクリレート/アクリル酸=59/9/26/5/1 (質量%の共重合体))

・ポリスチレンスルホン酸塩 . . . . . 2.6 mg/m<sup>2</sup>

(分子量1000~5000)

・セロゾール524 (中京油脂 (株) ) . . . . . 25 mg/m<sup>2</sup>

・スミテックスレジンM-3 . . . . . 218 mg/m<sup>2</sup>

(水溶性メラミン化合物、住友化学工業 (株) 製)

# 【0259】《搬送熱処理》

## (1) 熱処理

上で得られた下塗り及びバック層を施したPET支持体を、160℃に設定した全長200mの熱処理ゾーンに入れ、張力3 kg/cm<sup>2</sup>、搬送速度20 m/分で搬送し、熱処理を施した。

## (2) 後熱処理

熱処理に引き続き、40℃のゾーンに15秒間通して後熱処理を行い、巻き取った。この時の巻き取り張力は10 kg/cm<sup>2</sup>であった。

# 【0260】《画像形成層塗布液の調製》

## (1) 有機酸銀分散物の調製

ヘンケル社製ベヘン酸 (製品名Edenor C22-85R) 87.6 g、蒸留水423 ml、5 mol/l リットル-NaOH水溶液49.2 ml、及びtert-ブチルアルコール120 mlを混合し、75℃で1時間攪拌して反応させ、ベヘン酸ナトリウム溶液を得た。別に、硝酸銀40.4 gを含む水溶液206.2 mlを用

意し、10℃に保温した。蒸留水635 mlとtert-ブチルアルコール30 mlを入れた反応容器を30℃に保温し、攪拌しながら先のベヘン酸ナトリウム溶液及び硝酸銀水溶液を流量一定でそれぞれ6分10秒と60分かけて添加した。この時、硝酸銀水溶液の添加開始から7分20秒間は硝酸銀水溶液のみが添加されるようにし、そのあとベヘン酸ナトリウム溶液の添加を開始し、硝酸銀水溶液の添加終了から9分30秒間はベヘン酸ナトリウム溶液のみが添加されるようにした。この時の反応容器内の温度は30℃とし、液温度が上がらないようにコントロールした。また、ベヘン酸ナトリウム溶液の添加系の配管は、スチームトレースにより保温し、添加ノズル先端の出口の液温度が75℃になるようにスチーム量をコントロールした。また、硝酸銀水溶液の添加系の配管は、2重管の外側に冷水を循環させることにより保温した。ベヘン酸ナトリウム溶液の添加位置と硝酸銀水溶液の添加位置は攪拌軸を中心として対称的な配置とし、また反応液に接触しないような高さに調節し



た。ベヘン酸ナトリウム溶液を添加終了後、そのままの温度で20分間攪拌放置し、25℃に降温した。その後、吸引濾過で固形分を濾別し、固形分を濾水の伝導度が $30\mu\text{S}/\text{cm}$ になるまで水洗した。こうして得られた固形分は、乾燥させないでウェットケーキとして保管した。

【0261】得られたベヘン酸銀の粒子の形態を電子顕微鏡撮影により評価したところ、平均投影面積径 $0.52\mu\text{m}$ 、平均粒子厚み $0.14\mu\text{m}$ 、平均球相当径の変動係数15%の鱗片状の結晶であった。乾燥固形分100g相当のウェットケーキに対し、ポリビニルアルコール（商品名：PVA-217、平均重合度：約1700）7.4g及び水を添加し、全量を385gとしてからホモキサーにて予備分散した。次に予備分散液の原液を分散機（商品名：マイクロフルイダイザーM-110S-EH、マイクロフルイデックス・インターナショナル・コーポレーション製、G10Zインタラクションチャンパー使用）の圧力を $1750\text{kg}/\text{cm}^2$ に調節して、三回処理し、有機酸銀分散物としてベヘン酸銀分散物を得た。冷却操作は蛇管式熱交換器をインタラクションチャンパーの前後にそれぞれ装着し、冷媒の温度を調節することで所望の分散温度に設定した。こうして得たベヘン酸銀分散物に含まれるベヘン酸銀粒子は、体積加重平均直径 $0.52\mu\text{m}$ 、変動係数15%であった。粒子サイズの測定は、Malvern Instruments Ltd. 製MasterSizer Xにて行った。また電子顕微鏡撮影により評価すると、長辺と短辺の比が1.5、粒子厚み $0.14\mu\text{m}$ 、平均アスペクト比（粒子の投影面積の円相当径と粒子厚みの比）が5.1であった。

【0262】（2）感光性ハロゲン化銀乳剤の調製  
水700mlに、アルカリ処理ゼラチン（カルシウム含有量として2700ppm以下）11g、臭化カリウム30mg及びベンゼンチオスルホン酸ナトリウム10mgを溶解し、温度40℃でpHを5.0に調製した後、硝酸銀18.6gを含む水溶液159mlと、臭化カリウムを1モル／リットル、 $(\text{NH}_4)_2\text{RhCl}_5(\text{H}_2\text{O})$ を $5\times 10^{-6}$ モル／リットル及び $\text{K}_3\text{IrCl}_6$ を $2\times 10^{-5}$ モル／リットル含む水溶液とを、pAgを7.7に保ちながらコントロールダブルジェット法で6分30秒間かけて添加した。続いて、硝酸銀55.5gを含む水溶液476mlと、臭化カリウムを1モル／リットル及び $\text{K}_3\text{IrCl}_6$ を $2\times 10^{-5}$ モル／リットル含む水溶液とを、pAgを7.7に保ちながらコントロールダブルジェット法で28分30秒間かけて添加した。その後pHを下げて凝集沈降させて脱塩処理をし、化合物Aを0.17g、及び平均分子量1万5千の低分子量ゼラチン（カルシウム含有量として20ppm以下）51.1gを加え、pH5.9、pAg8.0に調製した。得られた粒子は平均粒子サイズ $0.08\mu\text{m}$ 、投影

面積変動係数9%、(100)面比率90%の立方体粒子であった。得られた感光性ハロゲン化銀粒子を60℃に昇温し、ベンゼンチオスルホン酸ナトリウムを銀1モル当たり76 $\mu\text{mol}$ 添加し、3分後にトリエチルチオ尿素71 $\mu\text{mol}$ を添加して、100分間熟成した。その後、4-ヒドロキシ-6-メチル-1,3,3a,7-テトラザインデンを $5\times 10^{-4}$ モル加え、40℃に降温した。40℃に温度を保ち、増感色素Aを感光性ハロゲン化銀1モルに対して $12.8\times 10^{-4}$ モル、化合物Bを感光性ハロゲン化銀1モルに対して $6.4\times 10^{-3}$ モルを攪拌しながら添加し、20分後に30℃に急冷して、感光性ハロゲン化銀乳剤を調製した。

【0263】（3）超硬調化剤の固体微粒子分散物の調製

超硬調化剤（造核剤A）10gに、ポリビニルアルコール（クラレ製PVA-217）2.5g及び水87.5gを添加してよく攪拌し、スラリーとして3時間放置した。その後、0.5mmのジルコニアビーズ240gをスラリーと一緒にベッセルに入れ、分散機（1/4GサンドグライNDERミル：アイメックス（株）製）で10時間分散し、超硬調化剤の固体微粒子分散物を調製した。粒子径は、粒子の80質量%が $0.1\sim 1.0\mu\text{m}$ で、平均粒径は $0.5\mu\text{m}$ であった。

【0264】（4）還元剤の固体微粒子分散物の調製  
1,1-ビス（2-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル）-3,5,5-トリメチルヘキサン25gに、クラレ（株）製MPポリマーのMP-203の20質量%水溶液を25g、日信化学（株）製サフィノール104Eを0.1g、メタノール2g及び水48mlを添加してよく攪拌し、スラリーとして3時間放置した。その後、1mmのジルコニアビーズ360gをスラリーと一緒にベッセルに入れ、分散機（1/4GサンドグライNDERミル：アイメックス（株）製）で3時間分散し、還元剤の固体微粒子分散物を調製した。粒子径は、粒子の80質量%が $0.3\sim 1.0\mu\text{m}$ であった。

【0265】（5）ポリハロゲン系化合物分散物分散物の調製

ポリハロゲン系化合物-A30gに、クラレ（株）製MPポリマーのMP-203を4g、化合物Cを0.25g及び水66gを添加してよく攪拌し、スラリーとした。0.5mmのジルコニアシリケートビーズ200gをスラリーと一緒にベッセルに入れ、分散機（1/16GサンドグライNDERミル：アイメックス（株）製）で5時間分散し、ポリハロゲン系化合物分散物-A分散物を調製した。粒子径は、粒子の80質量%が $0.3\sim 1.0\mu\text{m}$ であった。ポリハロゲン化合物-Bについてもポリハロゲン化合物-Aと同様に固体微粒子分散物を調製し、同様な粒子径となった。

【0266】（6）亜鉛化合物の固体微粒子分散物の調製

化合物Z 30 gに、クラレ（株）製MPポリマーのMP-203を3 g及び水87 mlを添加してよく攪拌し、スラリーとして3時間放置した。その後、上記（4）の還元剤の固体微粒子分散物の調製と同様に操作して、亜鉛化合物（化合物Z）の固体微粒子分散物を調製した。粒子径は、粒子の80質量%が0.3～1.0 μmであ

- ・（2）で得た感光性ハロゲン化銀乳剤 …… A g量として0.05モル
- ・（3）で得た造核剤の固体微粒子分散物 …… 固形分として17.1 g
- ・（4）で得た還元剤の固体微粒子分散物 …… 固形分として166 g
- ・（5）で得たポリハロゲン系化合物分散物-A …… 固形分として0.06モル
- ・（5）で得たポリハロゲン系化合物分散物-B …… 固形分として0.02モル
- ・（6）で得た亜鉛化合物の固体微粒子分散物 …… 固形分として10.5 g
- ・画像形成層バインダー：例示化合物（PR-1） …… 固形分として470 g
- ・エタントリオールスルホン酸ナトリウム …… 2.2ミリモル
- ・5-メチルベンゾトリアゾール …… 1.36 g
- ・ポリビニルアルコール（クラレ（株）製PVA-235） …… 12.1 g
- ・6-イソプロピルフタラジン …… 16.5 g
- ・オルトリン酸二水素ナトリウム・2水和物 …… 0.37 g
- ・染料A …… 783 nmの光学濃度が0.3になる塗布量（目安として0.50 g）

#### 【0268】《画像形成面の保護層塗布液の調製》

##### （1）画像形成面の保護層（a）塗布液の調製

メチルメタクリレート／スチレン／2-エチルヘキシルアクリレート／2-ヒドロキシエチルメタクリレート／アクリル酸＝58.9／8.6／25.4／5.1／2（質量%）の粒子径120 nmのポリマーラテックス溶液（共重合体でガラス転移温度57℃、固形分濃度21.5質量%、造膜助剤として化合物Dをラテックスの固形分に対して15質量%含有）956 gに水を加え、化合物Eを1.62 g、化合物Sを3.15 g、マツト剤（ポリスチレン粒子、平均粒径7 μm、平均粒径の変動係数8%）1.98 g及びポリビニルアルコール（クラレ（株）製、PVA-235）23.6 gを加え、さらに水を加えて、画像形成面の保護層（a）塗布液を調製した。

##### 【0269】（2）画像形成面の保護層（b）塗布液の調製

メチルメタクリレート／スチレン／2-エチルヘキシルアクリレート／2-ヒドロキシエチルメタクリレート／アクリル酸＝58.9／8.6／25.4／5.1／2（質量%）の粒子径70 nmのポリマーラテックス溶液（共重合体でガラス転移温度54℃、固形分濃度21.5質量%、造膜助剤として（6-1）で示した化合物Dをラテックスの固形分に対して15質量%含有）630 gに水を加え、カルナヴァワックス（中京油脂（株）製、セロゾール524）30質量%溶液6.30 gを加えた。さらに、上記（1）に記載の化合物Eを0.72 g、化合物Fを7.95 g加え、上記化合物Sを0.90 g、マツト剤（ポリスチレン粒子、平均粒径7 μm）1.18 g及びポリビニルアルコール（クラレ（株）

った。

#### 【0267】（7）画像形成層塗布液の調製

上記（1）で調製した有機酸銀（ペヘン酸銀）分散物中の銀1モルに対して、以下の成分を添加し、水を加えて、画像形成層塗布液を調製した。

製、PVA-235）8.30 gを加え、さらに水を加えて、画像形成面の保護層（b）塗布液を調製した。

【0270】《熱現像画像記録材料の作製》上で得られた搬送熱処理を施したPET支持体の、バック層を施した面の反対側、即ち下塗り層（a）及び下塗り層（b）を塗布した上に、画像形成層塗布液を、塗布銀量が1.6 g/m<sup>2</sup>になるように、さらにその上に、画像形成面の保護層（a）塗布液を、ポリマーラテックスの固形分塗布量が1.31 g/m<sup>2</sup>になるように、同時重層塗布した。その後で、その上に画像形成面の保護層（b）塗布液を、ポリマーラテックスの固形分塗布量が3.02 g/m<sup>2</sup>になるように塗布し、試料401を作製した。

得られた試料401の画像形成側の膜面pHは4.9であり、ベック平滑度は660秒であり、反対側の膜面pHは5.9、ベック平滑度は560秒であった。実施例1と同様に、前記試料401における画像形成層バインダーを表4に示したように調整した試料402～408を作製し、塗布性、及び画像保存性の評価を行った。その結果を表4に示した。なお、画像保存性については、以下に示す露光・現像（（1）露光処理、（2）熱現像処理）した熱現像画像記録材料について行った。

#### 【0271】（1）露光処理

熱現像画像記録材料を、ビーム径（ビーム強度の1/2のFWHM）12.56 μm、レーザー出力50 mW、出力波長783 nmの半導体レーザーを搭載した単チャンネル円筒内面方式のレーザー露光装置を使用し、ミラーの回転数を変化させることにより露光時間を、出力値を変えることにより露光量を調整し、2×10<sup>-8</sup>秒間露光した。この時のオーバーラップ係数は0.449であった。

## 【0272】(2) 熱現像処理

上記の(1)で得られた露光済みの熱現像画像記録材料に、図1に示した熱現像機を用いて熱現像処理を行った。図1に示した熱現像機は、予備加熱部A、熱現像処理部B、徐冷却部Cを備える。予備加熱部Aには、予備加熱手段(図示せず)、熱現像画像記録材料10を挟持して熱現像処理部Bへと搬入する一対の搬入ローラ11を複数備える。熱現像処理部Bには、熱現像画像記録材料10を挟持して搬送する平滑面14及びローラ13と、熱現像画像記録材料10を加熱する加熱ヒータ15とを備える。徐冷却部Cは、熱現像画像記録材料10を挟持して熱現像処理部Bから搬出する一対の搬出ローラ12と、一対の搬出ローラ12間に熱現像画像記録材料10の搬出方向を変えるガイド板16を備える。図1に

示した熱現像機では、熱現像画像記録材料10は、予備加熱部A、熱現像処理部B、徐冷却部Cの順番に通過し、予備加熱、熱現像処理、徐冷却(空冷)が順次行われ、熱現像処理される。なお、熱現像処理部Bのローラ13表面材質にはシリコンゴム、平滑面14にはテフロン(登録商標)不織布を用い、搬送(搬入、搬出)は線速度20mm/秒で、予備加熱部Aでは90~110℃で15秒(予備加熱部と熱現像処理部の駆動系は独立しており、熱現像処理部Bとの速度差は-0.5%~+1%に設定)、熱現像処理部Bでは120℃で20秒、徐冷却部Cでは15秒(空冷)で熱現像処理を行った。なお、幅方向の温度精度は±1℃であった。

## 【0273】

## 【表4】

試料 No	画像形成層バインダー		塗布性	画像 保存性	備考
	種類	ハロゲンイオン含量(ppm)			
401	RP-1	1000	A	0.121	比較例
402	RP-2	550	C	0.051	比較例
403	P-1	8	A	0.049	本発明
404	P-2	8	A	0.067	本発明
405	P-3	25	B	0.052	本発明
406	P-4	15	A	0.078	本発明
407	P-8	48	A	0.091	本発明
408	P-10	150	A	0.074	本発明

【0274】表4から、比較例に比べ、画像形成層バインダーとして特定のポリマーラテックスを用いることで、超硬調な熱現像画像記録材料でも、実施例1(本発明の構成)と同様に、優れた塗布性及び画像保存性を持つことが判明した。

【0275】これら実施例から、画像形成層バインダーとして特定のポリマーラテックスを用いることで、塗布形成の再にスジやハジキの発生抑制し、さらに現像処理後に暗所保存した時の白地の着色を十分抑制できることがわかる。

## 【0276】

【発明の効果】以上、本発明によれば、画像保存性、塗布性が共に優れた熱現像画像記録材料を提供することができる。

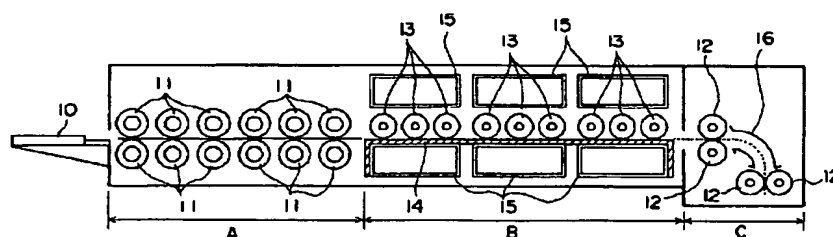
## 【図面の簡単な説明】

【図1】 実施例で用いた熱現像機の構成を示す側面図である。

## 【符号の説明】

- 10 熱現像画像記録材料
- 11 搬入ローラ
- 12 搬出ローラ
- 13 ローラ
- 14 平滑面
- 15 加熱ヒータ
- 16 ガイド板
- A 予備加熱部
- B 熱現像処理部
- C 徐冷却部

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 安田 知一

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真  
フイルム株式会社内

Fターム(参考) 2H123 AB00 AB03 AB23 AE28 BA00  
BA14 BB00 BB11 BB39 CB00  
CB03